

This Page Is Inserted by IFW Operations  
- and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 053 779 A1

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

≡ JP 11-151439

(43) Date of publication:

22.11.2000 Bulletin 2000/47

(51) Int Cl.7: B01D 53/94, B01J 23/10

(21) Application number: 99109812.0

(22) Date of filing: 19.05.1999

(84) Designated Contracting States:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Designated Extension States:

AL LT LV MK RO SI

(71) Applicants:

- Daihatsu Motor Co., Ltd.  
Ikeda-shi, Osaka (JP)
- Cataler Corporation  
Ogasa-gun, Shizuoka (JP)

(72) Inventors:

- Tanaka, Hirohisa, Daihatsu Motor Co., Ltd.  
cho, Gamo-gun, Shiga (JP)
- Tan, Isao, Daihatsu Motor Co., Ltd.  
cho, Gamo-gun, Shiga (JP)

- Yamada, Koji, Daihatsu Motor Co., Ltd.  
cho, Gamo-gun, Shiga (JP)
- Yamamoto, Mari Daihatsu Motor Co., Ltd.  
cho, Gamo-gun, Shiga (JP)
- Matsuura, Shinji  
Ogasa-gun, Shizuoka (JP)
- Sato, Yasunori  
Ogasa-gun, Shizuoka (JP)

(74) Representative:

Schumacher, Horst, Dr. Dipl.-Phys. et al  
König-Palgen-Schumacher-Kluin  
Patentanwälte  
Frühlingstrasse 43A  
45133 Essen (DE)

(54) Catalytic converter for cleaning exhaust gas

(57) A catalytic converter for cleaning exhaust gas includes a heat-resistant support, and a catalytic coating formed on the heat-resistant support. The catalytic coat-

ing contains Pd-carrying particles of a cerium complex oxide, Pt & Rh-carrying particles of zirconium complex oxide, and particles of a heat-resistant inorganic oxide.

102(a)

EP 1 053 779 A1

## Description

BACKGROUND OF THE INVENTION

## 5 1. Field of the Invention:

[0001] The present invention relates to a catalytic converter for effectively cleaning the exhaust gas of an automotive internal combustion engine by removal of nitrogen oxide ( $\text{NO}_x$ ), carbon monoxide (CO) and hydrocarbons (HC).

## 10 2. Description of the Related Art:

[0002] As is well known, the exhaust gas of an automotive internal combustion engine inevitably contains harmful substances such as  $\text{NO}_x$ , CO and HC. In recent years, particularly, the restrictions on exhaust gas cleaning are increasingly strict for environmental protection.

15 [0003] Aso-called three-way catalytic converter has been most widely used for removing the above-described harmful substances. The three-way catalytic converter utilizes, as an active substance, a precious metal or metals such as Pt, Pd and/or Rh for reducing  $\text{NO}_x$  to  $\text{N}_2$  and for oxidizing CO and HC to  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . In this way, the three-way catalytic converter works as a catalyst both for oxidation and reduction.

20 [0004] Various researches have been made to improve the performance of a three-way catalytic converter. One of the three-way catalytic converters which have resulted from such researches utilizes cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ) which has an oxygen-storing capacity (OSC); that is, the capacity to occlude gaseous oxygen in the crystalline structure and to release the occluded oxygen from the crystalline structure. More specifically,  $\text{CeO}_2$  is added to a three-way catalytic converter for adjusting the oxygen concentration of gaseous atmosphere, so that excess oxygen in the gaseous atmosphere is occluded into the crystalline structure of  $\text{CeO}_2$  in an oxygen-rich state for assisting the catalytic converter in reducing  $\text{NO}_x$  to  $\text{N}_2$  while releasing the occluded oxygen into the gaseous atmosphere in a CO- and/or HC-rich state for assisting the catalytic converter in oxidizing CO and HC to  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , respectively.

25 [0005] Meanwhile, there is an increasing demand for shifting the mounting location of the catalytic converter from below the body floor to the exhaust manifold which is near the engine, whereby the catalyst can be quickly warmed up after starting the engine. Due to such a location, however, the catalytic converter may be often exposed to high temperature of no less than 900 °C (or sometimes even higher than 1,000 °C). Thus, the catalytic converter needs to provide a high catalytic activity even at such a high temperature. Further, the catalytic converter is also required to provide a high catalytic activity at relatively low temperature before the engine is sufficiently warmed up upon start thereof.

30 [0006] Japanese Patent Publication 5-47263 (which is the granted version of JP-A-63-156545) discloses a catalytic converter for cleaning exhaust gas wherein fine particles of zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) carrying a precious metal (e.g. Pt, Rh) are coated on a heat-resistant honeycomb support together with particles of heat-resistant organic oxide (e.g. alumina) and particles of an oxygen-storing oxide of a rare earth element. While this prior art catalytic converter aims to provide a high catalytic activity at a high temperature, it does not pay any attention to catalytic activity at relatively low temperature.

40 DISCLOSURE OF THE INVENTION

[0007] It is, therefore, an object of the present invention to provide a catalytic converter for cleaning exhaust gas which is capable of maintaining a high catalytic activity even at high temperature while also providing an effective catalytic activity at relatively low temperature of e.g. 200~400 °C before the engine is sufficiently warmed up.

[0008] Another object of the present invention is to provide a catalytic converter for cleaning exhaust gas which is capable of preventing or reducing catalytic poisoning.

50 [0009] According to one aspect of the present invention, a catalytic converter for cleaning exhaust gas comprises a heat-resistant support, and a catalytic coating formed on the heat-resistant support, wherein the catalytic coating comprises particles of a cerium complex oxide, Pd carried on the cerium complex oxide particles, particles of zirconium complex oxide, a combination of Pt and Rh coexistently carried on the zirconium complex oxide particles, and particles of a heat-resistant inorganic oxide.

55 [0010] As described above, since the catalytic coating contains palladium (Pd) which provides a good catalytic activity at relatively low temperature, the catalytic converter is capable of effectively cleaning exhaust gas, particularly by removal of hydrocarbons (HC), even before the engine is sufficiently warmed up. In this regard, Pd should be selectively carried on the cerium complex oxide particles because the oxygen-storing ability of the cerium complex oxide converts Pd to PdO which provides a higher catalytic activity than Pd. Further, the cerium complex oxide restrains grain growth of Pd which may lead to a surface area decrease (i.e., a decrease of the catalytic activity). Thus, the Pd-carrying cerium

complex oxide particles raise the CO-NO<sub>x</sub> removal cross point where the CO removal ratio and the NO<sub>x</sub> removal ratio coincide.

[0011] On the other hand, Pt and Rh are added for primarily enhancing the catalytic activity at high temperature. These precious metals should be selectively and coexistently carried on the zirconium complex oxide particles for the following reason. If Pt alone is carried on the zirconium complex oxide particles, the particles of Pt exhibit a tendency to grow due to the mass transfer of Pt at high temperature. By contrast, if Rh coexists, it restrains the mass transfer of Pt to prevent grain growth (presumably due to the formation of a rhodium oxide layer on the Pt particles which restrains the mass transfer of Pt). Further, Pt may alloy with Pd at high temperature to result in loss or decrease of their respective catalytic activity, so that they should be supported separately.

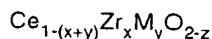
[0012] The catalytic coating may be a single layer. In this case, the single layer of catalytic coating may further contain at least one sulfate which prevents Pd from being poisoned with hydrocarbons contained in the exhaust gas. Since Pd is liable to poisoning with hydrocarbons, the addition of the poisoning-preventive sulfate is advantageous in maintaining the catalytic activity of Pd for a long time. Further, since the sulfate is thermally stable in comparison with carbonates and acetates used as a poisoning-preventive agent, it will not decompose at high temperature of 1,000 °C to form a complex oxide with the other catalytic components, thereby preventing the catalytic converter from deteriorating in its catalytic performance.

[0013] Preferably, the sulfate may be selected from the group consisting of barium sulfate, calcium sulfate, strontium sulfate, cesium sulfate, potassium sulfate, magnesium sulfate, yttrium sulfate, and lanthanum sulfate. Of these candidates, barium sulfate thermally decomposes at a high temperature of about 1,200 °C, so that it will not decomposes at a temperature of about 1,000 °C to which the catalytic converter may be subjected when mounted at the intake manifold close to the engine. Thus, the catalytic converter containing the sulfate provides an excellent catalytic ability for a long time even under severe operating conditions while effectively preventing Pd from being poisoned with hydrocarbons.

[0014] According to a preferred embodiment, the catalytic coating includes a first coating layer which is formed on the heat-resistant support and contains the Pd-carrying cerium complex oxide particles, and a second coating layer which is formed on the first coating layer and contains the Pt- and Rh-carrying zirconium complex oxide particles.

[0015] With the multi-layer structure of the catalytic coating described above, since the Pd-carrying cerium complex oxide particles are contained in the first or inner coating layer, Pd is located farther from the poisoning components (hydrocarbons) and is therefore less likely to be poisoned therewith. In this case, the first coating layer may additionally contain a poisoning-preventive sulfate or sulfates, as already described above. Further, the second coating layer may also contain particles of a cerium complex oxide supporting at least one of Pt and Rh in addition to the Pt- & Rh-supporting zirconium complex oxide particles.

[0016] Preferably, the cerium complex oxide may be a complex of cerium dioxide (ceria) and zirconium dioxide (zirconia), which complex may additionally contain a small amount of a rare earth element and/or an alkaline earth metal. Typically, the cerium complex oxide may be represented by the following formula,



where "M" represents at least one element selected from a group consisting of Y, La, Nd, Yb, Mg and Ca, "z" represents the degree of oxygen deficiency determined by the valence and content of the contained element M,  $0.2 \leq x+y \leq 0.7$  (preferably  $0.3 \leq x+y \leq 0.6$ ),  $0.2 \leq x \leq 0.7$  (preferably  $0.2 \leq x \leq 0.5$ ), and  $0 \leq y \leq 0.2$  (preferably  $0.03 \leq y \leq 0.12$ ). The zirconium element, which substitutes a part of the cerium element of the ceria crystal in solid solution, restrains grain growth of the ceria at high temperature, thereby providing an enhanced heat resistance. It should be understood that the content of Zr in the cerium complex oxide may include 1~3% of hafnium (Hf) which is inevitably contained in Zr ores.

[0017] The zirconium complex oxide for selectively carrying the combination of Pt and Rh may be obtained by substituting a part of Zr in zirconia with cerium. Further, the zirconium complex oxide may additionally contain a small amount of a rare earth element and/or an alkaline earth metal.

[0018] The heat-resistant inorganic oxide may be selected from a group consisting of alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), silica (SiO<sub>2</sub>), titania (TiO<sub>2</sub>) and magnesia (MgO) all of which are commercially available. Particularly useful is activated alumina. Other examples of the heat-resistant inorganic oxide also include ceria (CeO<sub>2</sub>), zirconia (ZrO<sub>2</sub>), cerium complex oxide (other than that used for carrying Pd), and zirconium complex oxide (other than that used for carrying the combination of Pt and Rh).

[0019] The heat-resistant support, which may be made of cordierite, mullite, α-alumina or a metal (e.g. stainless steel), should preferably have a honeycomb structure. In producing the catalytic converter, the Pd-carrying particles of the cerium complex oxide, the Pt- & Rh-carrying particles of the zirconium complex oxide and the particles of the heat-resistant inorganic oxide may be coated together, by the known wash-coating method, over the honeycomb support.

↑  
not the instant  
method.

[0020] The cerium complex oxide (and the zirconium complex oxide as well) used in the present invention may be prepared by using known techniques such as coprecipitation process or alkoxide process.

[0021] The coprecipitation process includes the steps of preparing a solution which contains respective salts of cerium, zirconium and optionally other rare earth element(s) and/or alkaline earth metal(s) in a predetermined stoichiometric ratio, then adding an aqueous alkaline solution or an organic acid to the salt solution for causing the respective salts to coprecipitate, and thereafter heat-treating the resulting coprecipitate for oxidization to provide a target cerium complex oxide.

[0022] Examples of salts of cerium and other rare earth elements (and/or alkaline) include sulfates, nitrates, hydrochlorides, phosphates, acetates and oxalates. Examples of zirconium salts include zirconium oxychloride, zirconium oxynitrate, zirconium oxysulfate and zirconium oxyacetate. Examples of aqueous alkaline solutions include an aqueous solution of sodium carbonate, aqueous ammonia, an aqueous solution of ammonium carbonate and an aqueous solution of sodium hydroxide. Examples of organic acids include oxalic acid and citric acid.

[0023] The heat treatment in the coprecipitation process includes a heat-drying step for drying the coprecipitate at about 50~200 °C for about 1~48 hours after filtration, and a baking step for baking the coprecipitate at about 350~1,000 °C (preferably about 400~800 °C) for about 1~12 hours. During the baking step, the baking conditions (the baking temperature and the baking period) should be selected depending on the composition of the cerium complex oxide so that at least part of the cerium complex oxide is in the form of solid solution.

[0024] The alkoxide process includes the steps of preparing an alkoxide mixture solution which contains cerium, zirconium and optionally other rare earth element(s) and/or alkaline earth metal(s) in a predetermined stoichiometric ratio, then adding a deionized water to the alkoxide mixture solution for causing zirconium, cerium and other rare earth element (and/or alkaline earth metal) to coprecipitate or hydrolyze, and thereafter heat-treating the resulting coprecipitate or hydrolysate to provide a target cerium complex oxide.

[0025] Examples of alkoxides usable for preparing the alkoxide mixture solution include respective methoxides, ethoxides, propoxides and butoxides of cerium, zirconium, and other rare earth element (and/or alkaline earth metal). Instead, ethylene oxide addition salts of each of these elements are also usable.

[0026] The heat treatment in the alkoxide process may be performed in the same way as that in the coprecipitation process.

[0027] Pd may be supported on the cerium complex oxide particles by using known techniques. For instance, a solution containing a salt (e.g. 1-20 wt%) of Pd is first prepared, the cerium complex oxide is then impregnated with the salt-containing solution, and thereafter the cerium complex oxide is heat-treated. Examples of salts usable for this purpose include nitrate, dinitro diammine nitrate, and chloride. The heat-treatment, which is performed after impregnation and filtration, may include drying the cerium complex oxide by heating at about 50~200 °C for about 1~48 hours and thereafter baking the complex oxide at about 350~1,000 °C (preferably about 400~800 °C) for about 1~12 hours (preferably about 2~4 hours). Similarly, Pt and Rh may be supported on the zirconium complex oxide substantially in the same manner.

[0028] As previously described, the Pd-carrying particles of the cerium complex oxide, the Pt- & Rh-carrying particles of the zirconium complex oxide and the particles of the heat-resistant inorganic oxide may be coated on the heat-resistant honeycomb support by the known wash-coating method. For forming a mono-layer catalytic coating, specifically, the wash-coating process includes the steps of preparing an aqueous slurry which contains Pd-supporting cerium complex oxide, Pt- & Rh-supporting zirconium complex oxide and heat-resistant inorganic oxide (e.g. alumina), immersing the honeycomb support in the slurry, and baking the honeycomb support at a temperature of 600 °C for 3 hours for example. If a poisoning-preventive sulfate is to be contained in the catalytic coating, the sulfate needs only to be added to the slurry.

[0029] For forming a multi-layer catalytic coating, the wash-coating process includes the steps of preparing a first aqueous slurry which contains Pd-supporting cerium complex oxide and heat-resistant inorganic oxide (e.g. alumina), immersing the honeycomb support in the first slurry, baking the honeycomb support for forming a first coating layer, preparing a second aqueous slurry which contains Pt- & Rh-supporting zirconium complex oxide and heat-resistant inorganic oxide (e.g. alumina), immersing the first-coated honeycomb support in the second slurry, and baking the honeycomb support for forming a second coating layer over the first coating layer. If a poisoning-preventive sulfate is to be contained in the first coating layer, the sulfate needs only to be added to the first slurry.

[0030] According to a second aspect of the present invention, a catalytic converter for cleaning exhaust gas comprises a heat-resistant support, and a catalytic coating formed on the heat-resistant support, wherein the catalytic coating comprises Pd-carrying particles of a cerium complex oxide, particles of a heat-resistant inorganic oxide, and at least one sulfate which prevents Pd from being poisoned with hydrocarbons contained in the exhaust gas.

[0031] Other features and advantages of the present invention will be apparent from the following detailed description of the preferred embodiments given with reference to the accompanying drawings.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0032] In the accompanying drawings:

- 5 Fig. 1 is a graph showing a high-temperature aging cycle used for evaluating different catalytic converters in selected ones of embodiments of the present invention and in selected ones of comparative examples; and  
 Fig. 2 is a graph showing another high-temperature aging cycle used for evaluating different catalytic converters in the other ones of embodiments of the present invention and in the other ones of comparative examples

10 DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

[0033] The preferred embodiments of the present invention will be described below together with comparative examples. However, it should be understood that the present invention is not limited to these embodiments. Further, it should be noted that the notation "Oxide" used below represents that the cerium or zirconium complex oxide contains a suitable proportion of oxygen which is unilaterally determined by the proportions of the other elements.

[Embodiment 1]

20 [0034] In this embodiment, a catalytic converter was made using a cerium complex oxide having the composition of  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Oxide}$  (hereafter abbreviated as "CZY"), and a zirconium complex oxide having the composition of  $\text{Zr}_{0.8}\text{Ce}_{0.16}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{Oxide}$  (hereafter abbreviated as "ZCLN"). In Embodiment 1 and any subsequent embodiments, the specific process of preparing the complex oxides will not be described because the preparation process is already clear from the foregoing description given the specific composition.

25 (Preparation of Pd-Supporting CZY)

[0035] Powder of CZY was impregnated with an aqueous solution of palladium nitrate (Pd content: 1.8 wt% relative to the weight of CZY). The thus impregnated CZY powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the CZY powder was made to support or carry Pd.

30

(Preparation of Pt- & Rh-Supporting ZCLN)

[0036] Powder of ZCLN was impregnated with an aqueous solution of dinitro diammineplatinum nitrate (Pt content: 2.0 wt% relative to the weight of ZCLN) and an aqueous solution of rhodium nitrate (Rh content: 1.4 wt% relative to the weight of ZCLN). The thus impregnated ZCLN powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the ZCLN powder was made to support or carry both of Pt and Rh.

35

(Fabrication of Catalytic Converter)



40 [0037] Then, the Pd-supporting CZY powder and the Pt- & Rh-supporting ZCLN powder were mixed with activated alumina powder and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was then coated on a monolithic cordierite honeycomb support which had 400 cells/in<sup>2</sup> (62 cells/cm<sup>2</sup>), a diameter of 105.7 mm and a length of 100 mm. The thus coated honeycomb support was dried and then baked at 600 °C for 3 hours. The target catalytic converter was thus obtained.

45

[0038] The thus obtained mono-layer catalytic coating of the catalytic converter contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 85 g of CZY, 50 g of ZCLN, 120 g of alumina, 1.5 g of Pd (as supported selectively on CZY), 1.0 g of Pt (as supported selectively on ZCLN), and 0.7 g of Rh (as supported selectively on ZCLN).

[Embodiment 2]

50

[0039] In this embodiment, a catalytic converter was made using Pd-supporting CZY and Pt- & Rh-supporting ZCLN, similarly to Embodiment 1.

(Preparation of Pd-Supporting CZY)

55

[0040] Powder of CZY was impregnated with an aqueous solution of palladium nitrate (Pd content: 1.8 wt% relative to the weight of CZY). The thus impregnated CZY powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the CZY powder was made to support or carry Pd.

(Preparation of Pt- & Rh-Supporting ZCLN)

5 [0041] Powder of ZCLN was impregnated with an aqueous solution of dinitro diammineplatinum nitrate (Pt content: 2.0 wt% relative to the weight of ZCLN) and an aqueous solution of rhodium nitrate (Rh content: 1.4 wt% relative to the weight of ZCLN). The thus impregnated ZCLN powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the ZCLN powder was made to support or carry both of Pt and Rh.

(Fabrication of Catalytic Converter)

10 [0042] Then, the Pd-supporting CZY powder and the Pt- & Rh-supporting ZCLN powder were mixed with activated alumina powder, barium sulfate and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was then coated on a monolithic cordierite honeycomb support which had 400 cells/in<sup>2</sup> (62 cells/cm<sup>2</sup>), a diameter of 105.7 mm and a length of 100 mm. The thus coated honeycomb support was dried and then baked at 600 °C for 3 hours. The target catalytic converter was thus obtained.

15 [0043] The thus prepared mono-layer catalytic coating of the catalytic converter contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 85 g of CZY, 50 g of ZCLN, 120 g of alumina, 1.5 g of Pd (as supported selectively on CZY), 1.0 g of Pt (as supported selectively on ZCLN), 0.7 g of Rh (as supported selectively on ZCLN), and 0.1 mol of barium sulfate.

20 [Embodiment 3]

[0044] In this embodiment, a catalytic converter having a multi-layer catalytic coating was made using Pd-supporting CZY and Pt- & Rh-supporting ZCLN.

25 (Preparation of Pd-Supporting CZY)

[0045] Powder of CZY was impregnated with an aqueous solution of palladium nitrate (Pd content: 1.8 wt% relative to the weight of CZY). The thus impregnated CZY powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the CZY power was made to support or carry Pd.

30

(Preparation of Pt- & Rh-Supporting ZCLN)

35 [0046] Powder of ZCLN was impregnated with an aqueous solution of dinitro diammineplatinum nitrate (Pt content: 2.0 wt% relative to the weight of ZCLN) and an aqueous solution of rhodium nitrate (Rh content: 1.4 wt% relative to the weight of ZCLN). The thus impregnated ZCLN powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the ZCLN powder was made to support or carry both of Pt and Rh.

(Fabrication of Catalytic Converter)

40 [0047] The Pd-supporting CZY powder was mixed with activated alumina powder and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was then coated on a monolithic cordierite honeycomb support which had 400 cells/in<sup>2</sup> (62 cells/cm<sup>2</sup>), a diameter of 105.7 mm and a length of 100 mm. The thus coated honeycomb support was dried and then baked at 300 °C for 3 hours, thereby providing a first catalytic coating layer.

45 [0048] Then, the Pt- & Rh-supporting ZCLN powder was mixed with activated alumina powder and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was coated on the first catalytic coating layer, then dried and finally baked at 600 °C for 3 hours, thereby providing a second catalytic coating layer. The target catalytic converter was thus obtained.

[0049] The first coating layer of the catalytic converter thus prepared in Embodiment 3 contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 85 g of CZY, 55 g of alumina, and 1.5 g of Pd (as supported selectively on CZY).

50 [0050] On the other hand, the second coating layer contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 50 g of ZCLN, 65 g of alumina, 1.0 g of Pt (as supported selectively on ZCLN), and 0.7 g of Rh (as supported selectively on ZCLN).

55 [Embodiment 4]

[0051] In this embodiment, a catalytic converter having a multi-layer catalytic coating was made using Pd-supporting CZY and Pt- & Rh-supporting ZCLN.

(Preparation of Pd-Supporting CZY)

**[0052]** Powder of CZY was impregnated with an aqueous solution of palladium nitrate (Pd content: 1.8 wt% relative to the weight of CZY). The thus impregnated CZY powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the CZY powder was made to support or carry Pd.

(Preparation of Pt- & Rh-Supporting ZCLN)

**[0053]** Powder of ZCLN was impregnated with an aqueous solution of dinitro diammineplatinum nitrate (Pt content: 2.0 wt% relative to the weight of ZCLN) and an aqueous solution of rhodium nitrate (Rh content: 1.4 wt% relative to the weight of ZCLN). The thus impregnated ZCLN powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the ZCLN powder was made to support or carry both of Pt and Rh.

(Fabrication of Catalytic Converter)

**[0054]** The Pd-supporting CZY powder was mixed with activated alumina powder, barium sulfate and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was then coated on a monolithic cordierite honeycomb support which had 400 cells/in<sup>2</sup> (62 cells/cm<sup>2</sup>), a diameter of 105.7 mm and a length of 100 mm. The thus coated honeycomb support was dried and then baked at 300 °C for 3 hours, thereby providing a first catalytic coating layer.

**[0055]** Then, the Pt- & Rh-supporting ZCLN powder was mixed with activated alumina powder and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was coated on the first catalytic coating layer, then dried and finally baked at 600 °C for 3 hours, thereby providing a second catalytic coating layer. The target catalytic converter was thus obtained.

**[0056]** The first coating layer of the catalytic converter thus prepared in Embodiment 4 contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 85 g of CZY, 55 g of alumina, 1.5 g of Pd (as supported selectively on CZY), and 0.1 mol of barium sulfate.

**[0057]** On the other hand, the second coating layer contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 50 g of ZCLN, 65 g of alumina, 1.0 g of Pt (as supported selectively on ZCLN), and 0.7 g of Rh (as supported selectively on ZCLN).

[Embodiment 5]

**[0058]** In this embodiment, a catalytic converter having a multi-layer catalytic coating was made using Pd-supporting CZY, Pt- & Rh-supporting ZCLN, and Pt- & Rh-supporting CZY.

(Preparation of Pd-Supporting CZY)

**[0059]** Powder of CZY was impregnated with an aqueous solution of palladium nitrate (Pd content: 4.3 wt% relative to the weight of CZY). The thus impregnated CZY powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the CZY powder was made to support or carry Pd.

(Preparation of Pt- & Rh-Supporting ZCLN)

**[0060]** Powder of ZCLN was impregnated with an aqueous solution of dinitro diammineplatinum nitrate (Pt content: 1.6 wt% relative to the weight of ZCLN) and an aqueous solution of rhodium nitrate (Rh content: 1.2 wt% relative to the weight of ZCLN). The thus impregnated ZCLN powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the ZCLN powder was made to support or carry both of Pt and Rh.

(Preparation of Pt- & Rh-Supporting CZY)

**[0061]** Powder of CZY was impregnated with an aqueous solution of dinitro diammineplatinum nitrate (Pt content: 0.4 wt% relative to the weight of CZY) and an aqueous solution of rhodium nitrate (Rh content: 0.2 wt% relative to the weight of CZY). The thus impregnated CZY powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the CZY powder was made to support or carry both of Pt and Rh.



(Fabrication of Catalytic Converter)

5 [0062] The Pd-supporting CZY powder was mixed with activated alumina powder, barium sulfate and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was then coated on a monolithic cordierite honeycomb support which had 400 cells/in<sup>2</sup> (62 cells/cm<sup>2</sup>), a diameter of 105.7 mm and a length of 100 mm. The thus coated honeycomb support was dried and then baked at 300 °C for 3 hours, thereby providing a first catalytic coating layer.

10 [0063] Then, the Pt- & Rh-supporting ZCLN powder and the Pt- & Rh-supporting CZY powder were mixed with activated alumina powder and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was coated on the first catalytic coating layer, then dried and finally baked at 600 °C for 3 hours, thereby providing a second catalytic coating layer. The target catalytic converter was thus obtained.

[0064] The first coating layer of the catalytic converter thus prepared in Embodiment 5 contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 35 g of CZY, 55 g of alumina, 1.5 g of Pd (as supported selectively on CZY), and 0.1 mol of barium sulfate.

15 [0065] On the other hand, the second coating layer contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 50 g of ZCLN, 50 g of CZY, 65 g of alumina, 1.0 g of Pt (as supported separately on ZCLN and CZY), and 0.7 g of Rh (as supported separately on ZCLN and CZY).

20 [Embodiment 6]

[0066] In this embodiment, a catalytic converter having a multi-layer catalytic coating was made using Pd-supporting CZY, Pt- & Rh-supporting ZCLN, and Pt-supporting CZY.

(Preparation of Pd-Supporting CZY)

25 [0067] Powder of CZY was impregnated with an aqueous solution of palladium nitrate (Pd content: 4.3 wt% relative to the weight of CZY). The thus impregnated CZY powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the CZY powder was made to support or carry Pd.

30 (Preparation of Pt- & Rh-Supporting ZCLN)

[0068] Powder of ZCLN was impregnated with an aqueous solution of dinitro diammineplatinum nitrate (Pt content: 1.4 wt% relative to the weight of ZCLN) and an aqueous solution of rhodium nitrate (Rh content: 1.4 wt% relative to the weight of ZCLN). The thus impregnated ZCLN powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the ZCLN powder was made to support or carry both of Pt and Rh.

(Preparation of Pt-Supporting CZY)

40 [0069] Powder of CZY was impregnated with an aqueous solution of dinitro diammineplatinum nitrate (Pt content: 0.6 wt% relative to the weight of CZY). The thus impregnated CZY powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the CZY powder was made to support or carry Pt.

(Fabrication of Catalytic Converter)

45 [0070] The Pd-supporting CZY powder was mixed with activated alumina powder, barium sulfate and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was then coated on a monolithic cordierite honeycomb support which had 400 cells/in<sup>2</sup> (62 cells/cm<sup>2</sup>), a diameter of 105.7 mm and a length of 100 mm. The thus coated honeycomb support was dried and then baked at 300 °C for 3 hours, thereby providing a first catalytic coating layer.

50 [0071] Then, the Pt- & Rh-supporting ZCLN powder and the Pt-supporting CZY powder were mixed with activated alumina powder and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was coated on the first catalytic coating layer, then dried and finally baked at 600 °C for 3 hours, thereby providing a second catalytic coating layer. The target catalytic converter was thus obtained.

55 [0072] The first coating layer of the catalytic converter thus prepared in Embodiment 6 contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 35 g of CZY, 55 g of alumina, 1.5 g of Pd (as supported selectively on CZY), and 0.1 mol of barium sulfate.

[0073] On the other hand, the second coating layer contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 50 g of ZCLN, 50 g of CZY, 65 g of alumina, 1.0 g of Pt (as supported separately on ZCLN and CZY), and 0.7 g of Rh

(as supported selectively on ZCLN).

[Embodiment 7]

**[0074]** In this embodiment, a catalytic converter having a multi-layer catalytic coating was made using Pd-supporting CZY, Pt- & Rh-supporting ZCLN, and CZY (supporting no precious metal).

(Preparation of Pd-Supporting CZY)

**[0075]** Powder of CZY was impregnated with an aqueous solution of palladium nitrate (Pd content: 4.3 wt% relative to the weight of CZY). The thus impregnated CZY powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the CZY powder was made to support or carry Pd.

(Preparation of Pt- & Rh-Supporting ZCLN)

**[0076]** Powder of ZCLN was impregnated with an aqueous solution of dinitro diammineplatinum nitrate (Pt content: 2.0 wt% relative to the weight of ZCLN) and an aqueous solution of rhodium nitrate (Rh content: 1.4 wt% relative to the weight of ZCLN). The thus impregnated ZCLN powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the ZCLN powder was made to support or carry both of Pt and Rh.

(Fabrication of Catalytic Converter)

**[0077]** The Pd-supporting CZY powder was mixed with activated alumina powder, barium sulfate and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was then coated on a monolithic cordierite honeycomb support which had 400 cells/in<sup>2</sup> (62 cells/cm<sup>2</sup>), a diameter of 105.7 mm and a length of 100 mm. The thus coated honeycomb support was dried and then baked at 300 °C for 3 hours, thereby providing a first catalytic coating layer.

**[0078]** Then, the Pt- & Rh-supporting ZCLN powder was mixed with CZY powder (not supporting any precious metal), activated alumina powder and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was coated on the first catalytic coating layer, then dried and finally baked at 600 °C for 3 hours, thereby providing a second catalytic coating layer. The target catalytic converter was thus obtained.

**[0079]** The first coating layer of the catalytic converter thus prepared in Embodiment 7 contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 35 g of CZY, 55 g of alumina, 1.5 g of Pd (as supported selectively on CZY), and 0.1 mol of barium sulfate.

**[0080]** On the other hand, the second coating layer contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 50 g of ZCLN, 50 g of CZY, 65 g of alumina, 1.0 g of Pt (as supported selectively on ZCLN), and 0.7 g of Rh (as supported selectively on ZCLN).

[Embodiment 8]

**[0081]** In this embodiment, a catalytic converter having a multi-layer catalytic coating was made using Pd-supporting CZY, Pt- & Rh-supporting zirconium complex oxide having the composition of Zr<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.2</sub>La<sub>0.1</sub>Oxide (hereafter abbreviated as "ZCL"), and CZY (supporting no precious metal).

(Preparation of Pd-Supporting CZY)

**[0082]** Powder of CZY was impregnated with an aqueous solution of palladium nitrate (Pd content: 4.3 wt% relative to the weight of CZY). The thus impregnated CZY powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the CZY powder was made to support or carry Pd.

(Preparation of Pt- & Rh-Supporting ZCL)

**[0083]** Powder of ZCL was impregnated with an aqueous solution of dinitro diammineplatinum nitrate (Pt content: 2.0 wt% relative to the weight of ZCL) and an aqueous solution of rhodium nitrate (Rh content: 1.4 wt% relative to the weight of ZCL). The thus impregnated ZCL powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the ZCL powder was made to support or carry both of Pt and Rh.

(Fabrication of Catalytic Converter)

5 [0084] The Pd-supporting CZY powder was mixed with activated alumina powder, barium sulfate and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was then coated on a monolithic cordierite honeycomb support which had 400 cells/in<sup>2</sup> (62 cells/cm<sup>2</sup>), a diameter of 105.7 mm and a length of 100 mm. The thus coated honeycomb support was dried and then baked at 300 °C for 3 hours, thereby providing a first catalytic coating layer.

10 [0085] Then, the Pt- & Rh-supporting ZCL powder was mixed with CZY powder (not supporting any precious metal), activated alumina powder and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was coated on the first catalytic coating layer, then dried and finally baked at 600 °C for 3 hours, thereby providing a second catalytic coating layer. The target catalytic converter was thus obtained.

[0086] The first coating layer of the catalytic converter thus prepared in Embodiment 8 contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 35 g of CZY, 55 g of alumina, 1.5 g of Pd (as supported selectively on CZY), and 0.1 mol of barium sulfate.

15 [0087] On the other hand, the second coating layer contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 50 g of ZCL, 50 g of CZY, 65 g of alumina, 1.0 g of Pt (as supported selectively on ZCL), and 0.7 g of Rh (as supported selectively on ZCL).

20 [Embodiment 9]

[0088] In this embodiment, a catalytic converter having a multi-layer catalytic coating was made using Pd-supporting CZY, Pt- & Rh-supporting zirconium complex oxide having the composition of Zr<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (hereafter abbreviated as "ZC"), and CZY (supporting no precious metal).

25 (Preparation of Pd-Supporting CZY)

[0089] Powder of CZY was impregnated with an aqueous solution of palladium nitrate (Pd content: 4.3 wt% relative to the weight of CZY). The thus impregnated CZY powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the CZY powder was made to support or carry Pd.

30

(Preparation of Pt- & Rh-Supporting ZC)

35 [0090] Powder of ZC was impregnated with an aqueous solution of dinitro diammineplatinum nitrate (Pt content: 2.0 wt% relative to the weight of ZC) and an aqueous solution of rhodium nitrate (Rh content: 1.4 wt% relative to the weight of ZC). The thus impregnated ZC powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the ZC powder was made to support or carry both of Pt and Rh.

(Fabrication of Catalytic Converter)

40 [0091] The Pd-supporting CZY powder was mixed with activated alumina powder, barium sulfate and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was then coated on a monolithic cordierite honeycomb support which had 400 cells/in<sup>2</sup> (62 cells/cm<sup>2</sup>), a diameter of 105.7 mm and a length of 100 mm. The thus coated honeycomb support was dried and then baked at 300 °C for 3 hours, thereby providing a first catalytic coating layer.

45 [0092] Then, the Pt- & Rh-supporting ZC powder was mixed with CZY powder (not supporting any precious metal), activated alumina powder and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was coated on the first catalytic coating layer, then dried and finally baked at 600 °C for 3 hours, thereby providing a second catalytic coating layer. The target catalytic converter was thus obtained.

50 [0093] The first coating layer of the catalytic converter thus prepared in Embodiment 9 contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 35 g of CZY, 55 g of alumina, 1.5 g of Pd (as supported selectively on CZY), and 0.1 mol of barium sulfate.

55 [0094] On the other hand, the second coating layer contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 50 g of ZC, 50 g of CZY, 65 g of alumina, 1.0 g of Pt (as supported selectively on ZC), and 0.7 g of Rh (as supported selectively on ZC).

[Embodiment 10]

[0095] In this embodiment, a catalytic converter having a multi-layer catalytic coating was made using Pd-supporting

cerium complex oxide having the composition of  $\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$  (hereafter abbreviated as "CZY2"). Pt- & Rh-supporting ZCLN, and CZY2 (supporting no precious metal).

(Preparation of Pd-Supporting CZY2)

[0096] Powder of CZY2 was impregnated with an aqueous solution of palladium nitrate (Pd content: 4.3 wt% relative to the weight of CZY2). The thus impregnated CZY2 powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the CZY2 power was made to support or carry Pd.

(Preparation of Pt- & Rh-Supporting ZCLN)

[0097] Powder of ZCLN was impregnated with an aqueous solution of dinitro diammineplatinum nitrate (Pt content: 2.0 wt% relative to the weight of ZCLN) and an aqueous solution of rhodium nitrate (Rh content: 1.4 wt% relative to the weight of ZCLN). The thus impregnated ZCLN powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the ZCLN powder was made to support or carry both of Pt and Rh.

(Fabrication of Catalytic Converter)

[0098] The Pd-supporting CZY2 powder was mixed with activated alumina powder, barium sulfate and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was then coated on a monolithic cordierite honeycomb support which had 400 cells/in<sup>2</sup> (62 cells/cm<sup>2</sup>), a diameter of 105.7 mm and a length of 100 mm. The thus coated honeycomb support was dried and then baked at 300 °C for 3 hours, thereby providing a first catalytic coating layer.

[0099] Then, the Pt- & Rh-supporting ZCLN powder was mixed with CZY2 powder (not supporting any precious metal), activated alumina powder and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was coated on the first catalytic coating layer, then dried and finally baked at 600 °C for 3 hours, thereby providing a second catalytic coating layer. The target catalytic converter was thus obtained.

[0100] The first coating layer of the catalytic converter thus prepared in Embodiment 10 contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 35 g of CZY2, 55 g of alumina, 1.5 g of Pd (as supported selectively on CZY2), and 0.1 mol of barium sulfate

[0101] On the other hand, the second coating layer contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 50 g of ZCLN, 50 g of CZY2, 65 g of alumina, 1.0 g of Pt (as supported selectively on ZCLN), and 0.7 g of Rh (as supported selectively on ZCLN).

[Embodiment 11]

[0102] In this embodiment, a catalytic converter having a multi-layer catalytic coating was made using Pd-supporting cerium complex oxide having the composition of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  (hereafter abbreviated as "CZ"), Pt- & Rh-supporting ZCLN, and CZ (supporting no precious metal).

(Preparation of Pd-Supporting CZ)

[0103] Powder of CZ was impregnated with an aqueous solution of palladium nitrate (Pd content: 4.3 wt% relative to the weight of CZ). The thus impregnated CZ powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the CZ power was made to support or carry Pd.

(Preparation of Pt- & Rh-Supporting ZCLN)

[0104] Powder of ZCLN was impregnated with an aqueous solution of dinitro diammineplatinum nitrate (Pt content: 2.0 wt% relative to the weight of ZCLN) and an aqueous solution of rhodium nitrate (Rh content: 1.4 wt% relative to the weight of ZCLN). The thus impregnated ZCLN powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the ZCLN powder was made to support or carry both of Pt and Rh.

(Fabrication of Catalytic Converter)

[0105] The Pd-supporting CZ powder was mixed with activated alumina powder, barium sulfate and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was then coated on a monolithic cordierite honeycomb support which had 400 cells/in<sup>2</sup> (62 cells/cm<sup>2</sup>), a diameter of 105.7 mm and a length of 100 mm. The thus

coated honeycomb support was dried and then baked at 300 °C for 3 hours, thereby providing a first catalytic coating layer.

[0106] Then, the Pt- & Rh-supporting ZCLN powder was mixed with CZ powder (not supporting any precious metal), activated alumina powder and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was coated on the first catalytic coating layer, then dried and finally baked at 600 °C for 3 hours, thereby providing a second catalytic coating layer. The target catalytic converter was thus obtained.

[0107] The first coating layer of the catalytic converter thus prepared in Embodiment 11 contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 35 g of CZ, 55 g of alumina, 1.5 g of Pd (as supported selectively on CZ), and 0.1 mol of barium sulfate.

[0108] On the other hand, the second coating layer contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 50 g of ZCLN, 50 g of Cz, 65 g of alumina, 1.0 g of Pt (as supported selectively on ZCLN), and 0.7 g of Rh (as supported selectively on ZCLN).

#### [Comparative Example 1]

[0109] For comparison, a catalytic converter having a mono-layer catalytic coating was made using CZY and ZCLN.

[0110] Specifically, powder of CZY and powder of ZCLN were mixed with activated alumina powder and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was then coated on a monolithic cordierite honeycomb support which had 400 cells/in<sup>2</sup> (62 cells/cm<sup>2</sup>), a diameter of 105.7 mm and a length of 100 mm. The thus coated honeycomb support was dried and then baked at 600 °C for 3 hours. Then, the coated honeycomb support was successively impregnated with an aqueous solution of palladium nitrate, an aqueous solution of dinitro diamineplatinum nitrate, and an aqueous solution of rhodium nitrate. Finally, the thus impregnated honeycomb support was dried and then baked at 600 °C for 3 hours. The target comparative catalytic converter was thus obtained.

[0111] The catalytic converter thus prepared in Comparative Example 1 contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 85 g of CZY, 50 g of ZCLN, 120 g of alumina, 1.5 g of Pd (as supported over the surface of the catalytic coating), 1.0 g of Pt (as supported over the surface of the catalytic coating), and 0.7 g of Rh (as supported over the surface of the catalytic coating).

#### [Comparative Example 2]

[0112] In Comparative Example 2, a catalytic converter having a mono-layer catalytic coating was made using CZY and ZCLN.

[0113] Specifically, powder of CZY and powder of ZCLN were mixed with activated alumina powder and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was then coated on a monolithic cordierite honeycomb support which had 400 cells/in<sup>2</sup> (62 cells/cm<sup>2</sup>), a diameter of 105.7 mm and a length of 100 mm. The thus coated honeycomb support was dried and then baked at 600 °C for 3 hours. Then, the coated honeycomb support was successively impregnated with an aqueous solution of palladium nitrate, an aqueous solution of dinitro diamineplatinum nitrate, an aqueous solution of rhodium nitrate, and a solution of barium acetate. Finally, the thus impregnated honeycomb support was dried and then baked at 600 °C for 3 hours. The target comparative catalytic converter was thus obtained.

[0114] The catalytic converter thus prepared in Comparative Example 2 contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 85 g of CZY, 50 g of ZCLN, 120 g of alumina, 1.5 g of Pd (as supported over the surface of the catalytic coating), 1.0 g of Pt (as supported over the surface of the catalytic coating), 0.7 g of Rh (as supported over the surface of the catalytic coating), and 0.1 mol of barium acetate.

#### [Comparative Example 3]

[0115] In Comparative Example 3, a catalytic converter having a multi-layer catalytic coating was made using Pd-supporting alumina and Rh-supporting alumina.

#### (Preparation of Pd-Supporting alumina)

[0116] Powder of activated alumina was impregnated with an aqueous solution of palladium nitrate (Pd content: 4.3 wt% relative to the weight of alumina). The thus impregnated alumina powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the alumina powder was made to support or carry Pd.

(Preparation of Rh-Supporting alumina)

[0117] Powder of alumina was impregnated with an aqueous solution of rhodium nitrate (Rh content: 3.5 wt% relative to the weight of alumina). The thus impregnated alumina powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the alumina powder was made to support or carry Rh.

(Fabrication of Catalytic Converter)

[0118] The Pd-supporting alumina powder was mixed with powder of ceria ( $\text{CeO}_2$ ) in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was then coated on a monolithic cordierite honeycomb support which had 400 cells/in<sup>2</sup> (62 cells/cm<sup>2</sup>), a diameter of 105.7 mm and a length of 100 mm. The thus coated honeycomb support was dried and then baked at 300 °C for 3 hours, thereby providing a first catalytic coating layer.

[0119] Then, the Rh-supporting alumina powder was mixed with powder of zirconium complex oxide having the composition of  $\text{Zr}_{0.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_x$  (hereafter abbreviated as "ZCN"), activated alumina powder and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was coated on the first catalytic coating layer, then dried and finally baked at 600 °C for 3 hours, thereby providing a second catalytic coating layer. The target comparative catalytic converter was thus obtained.

[0120] The first coating layer of the catalytic converter thus prepared in Comparative Example 3 contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 60 g of alumina, 60 g of ceria, and 2.5 g of Pd (as supported selectively on alumina).

[0121] On the other hand, the second coating layer contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 40 g of alumina, 20 g of ZCN, and 0.7 g of Rh (as supported selectively on 20g of alumina).

[Comparative Example 4]

[0122] In Comparative Example 4, a catalytic converter having a multi-layer catalytic coating was made using Pt- & Pd-supporting alumina and Rh-supporting alumina.

(Preparation of Pt- & Pd-Supporting alumina)

[0123] Powder of activated alumina was impregnated with an aqueous solution of dinitro diammineplatinum nitrate (Pt content: 1.8 wt% relative to the weight of alumina) and an aqueous solution of palladium nitrate (Pd content: 2.7 wt% relative to the weight of alumina). The thus impregnated alumina powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the alumina powder was made to support both of Pt and Pd.

(Preparation of Rh-Supporting alumina)

[0124] Powder of alumina was impregnated with an aqueous solution of rhodium nitrate (Rh content: 1.1 wt% relative to the weight of alumina). The thus impregnated alumina powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the alumina powder was made to support Rh.

(Fabrication of Catalytic Converter)

[0125] The Pd-supporting alumina powder was mixed with powder of CZY in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was then coated on a monolithic cordierite honeycomb support which had 400 cells/in<sup>2</sup> (62 cells/cm<sup>2</sup>), a diameter of 105.7 mm and a length of 100 mm. The thus coated honeycomb support was dried and then baked at 300 °C for 3 hours, thereby providing a first catalytic coating layer.

[0126] Then, the Rh-supporting alumina powder was mixed with powder of ZCLN in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was coated on the first catalytic coating layer, then dried and finally baked at 600 °C for 3 hours, thereby providing a second catalytic coating layer. The target comparative catalytic converter was thus obtained.

[0127] The first coating layer of the catalytic converter thus prepared in Comparative Example 4 contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 55 g of alumina, 85 g of CZY, 1.0 g of Pt (as supported selectively on alumina), and 1.5 g of Pd (as supported selectively on alumina).

[0128] On the other hand, the second coating layer contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 65 g of alumina, 50 g of ZCLN, and 0.7 g of Rh (as supported selectively on alumina).

[Comparative Example 5]

[0129] In Comparative Example 5, a catalytic converter having a multi-layer catalytic coating was made using Pd- & Rh-supporting CZY and Pt-supporting ZCLN.

(Preparation of Pd- & Rh-Supporting CZY)

[0130] Powder of CZY was impregnated with an aqueous solution of palladium nitrate (Pd content: 4.3 wt% relative to the weight of CZY) and an aqueous solution of rhodium nitrate (Rh content: 2.0 wt% relative to the weight of CZY). The thus impregnated CZ powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the CZY power was made to support both of Pd and Rh.

(Preparation of Pt-Supporting ZCLN)

[0131] Powder of ZCLN was impregnated with an aqueous solution of dinitro diammineplatinum nitrate (Pt content: 2.0 wt% relative to the weight of ZCLN). The thus impregnated ZCLN powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the ZCLN powder was made to support Pt.

(Fabrication of Catalytic Converter)

[0132] The Pd- & Rh-supporting CZY powder was mixed with activated alumina powder, barium sulfate and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was then coated on a monolithic cordierite honeycomb support which had 400 cells/in<sup>2</sup> (62 cells/cm<sup>2</sup>), a diameter of 105.7 mm and a length of 100 mm. The thus coated honeycomb support was dried and then baked at 300 °C for 3 hours, thereby providing a first catalytic coating layer.

[0133] Then, the Pt-supporting ZCLN powder was mixed with activated alumina powder and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was coated on the first catalytic coating layer, then dried and finally baked at 600 °C for 3 hours, thereby providing a second catalytic coating layer. The target comparative catalytic converter was thus obtained.

[0134] The first coating layer of the catalytic converter thus prepared in Comparative Example 5 contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 35 g of CZY, 55 g of alumina, 1.5 g of Pd (as supported selectively on CZY), 0.7 g of Rh (as supported selectively on CZY), and 0.1 mol of barium sulfate.

[0135] On the other hand, the second coating layer contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 50 g of ZCLN, 50 g of CZ, 65 g of alumina, and 1.0 g of Pt (as supported selectively on ZCLN).

[Comparative Example 6]

[0136] In Comparative Example 6, a catalytic converter having a multi-layer catalytic coating was made using Pd-supporting ceria and Pt- & Rh-supporting zirconia (ZrO<sub>2</sub>).

(Preparation of Pd-Supporting Ceria)

[0137] Powder of ceria was impregnated with an aqueous solution of palladium nitrate (Pd content: 4.3 wt% relative to the weight of ceria). The thus impregnated ceria powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the ceria power was made to support Pd.

(Preparation of Pt-Supporting Zirconia)

[0138] Powder of zirconia was impregnated with an aqueous solution of dinitro diammineplatinum nitrate (Pt content: 2.0 wt% relative to the weight of zirconia) and an aqueous solution of rhodium nitrate (Rh content: 1.4 wt% relative to the weight of zirconia). The thus impregnated zirconia powder was first dried and then baked at 600 °C for 3 hours. As a result, the zirconia powder was made to support both of Pt and Rh.

(Fabrication of Catalytic Converter)

[0139] The Pd-supporting ceria powder was mixed with activated alumina powder, barium sulfate and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was then coated on a monolithic cordierite honeycomb support which had 400 cells/in<sup>2</sup> (62 cells/cm<sup>2</sup>), a diameter of 105.7 mm and a length of 100 mm. The thus

coated honeycomb support was dried and then baked at 300 °C for 3 hours, thereby providing a first catalytic coating layer.

[0140] Then, the Pt- & Rh-supporting zirconia powder was mixed with ceria powder, activated alumina powder and alumina sol in a ball mill and wet-crushed to provide a mixture slurry. The mixture slurry was coated on the first catalytic coating layer, then dried and finally baked at 600 °C for 3 hours, thereby providing a second catalytic coating layer. The target comparative catalytic converter was thus obtained.

[0141] The first coating layer of the catalytic converter thus prepared in Comparative Example 6 contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 35 g of ceria, 55 g of alumina, 1.5 g of Pd (as supported selectively on ceria), and 0.1 mol of barium sulfate.

[0142] On the other hand, the second coating layer contained, per dm<sup>3</sup> (apparent volume) of the honeycomb support, 50 g of zirconia, 50 g of ceria, 65 g of alumina, 1.0 g of Pt (as supported selectively on zirconia) and 0.7 g of Rh (as supported selectively on zirconia).

#### [Performance Evaluation of Catalytic Converters]

[0143] The respective catalytic converters fabricated according to Embodiments 1~9 and Comparative Examples 1~4 were tested for their performance in cleaning exhaust gas after aging according to either one of two different modes to be described below.

#### (1050A1 Aging)

[0144] The 1050A1 aging mode was applied to the respective catalytic converters fabricated according to Embodiments 1~2 and Comparative Examples 1~2.

[0145] According to the 1050A1 aging mode, each of the catalytic converters was mounted on one bank (4 cylinders) of a 4-liter V8-engine which was actually installed on a car, and the engine exhaust gas was introduced into the converter. Specifically, the cycle illustrated in Fig. 1 and continuing for 60 seconds was repeated 3,000 times for a total period of 50 hours.

[0146] As shown in Fig. 1, the cycle included a stoichiometric running period (0~40 sec.) wherein the engine is set to run with the feed of stoichiometric air-fuel mixture ( $A/F=14.6$ ) under feedback control so that the inside temperature of the converter was held at about 850 °C. The stoichiometric running period was followed by a fuel-rich period (40~44 sec.) wherein the engine was set to run with the feed of excessive fuel ( $A/F=11.7$ ) under interruption of the feedback control. The fuel-rich period was then followed by a temperature-rise period (44~56 sec.) wherein the engine continued to run with the feed of excessive fuel under continued interruption of the feedback control but wherein secondary air is introduced from outside the engine into the catalytic converter for reacting the excess fuel with the secondary air within the converter, thereby causing the temperature to rise to a maximum of 1,050 °C. The air-fuel mixture supplied to the combination of the engine and the catalytic converter in this temperature-rise period was slightly fuel-lean ( $A/F=14.8$ ). The temperature-rise period is followed by a lean-running period (56~60 sec.) wherein the feedback control resumes with respect to the engine with the converter held in the fuel-lean state ( $A/F=18.0$ ) under continued supply of the secondary air.

[0147] It should be mentioned here that the temperature within the catalytic converter was detected by a thermocouple inserted in the honeycomb support.

#### (1100A1 Aging)

[0148] The 1100A1 aging mode was applied to the respective catalytic converters fabricated according to Embodiments 3~11 and Comparative Examples 3-6.

[0149] According to the 1100A1 aging mode, each of the catalytic converters was mounted on one bank (4 cylinders) of a 4-liter V8-engine which was actually installed on a car, and the engine exhaust gas was introduced into the converter. Specifically, the cycle illustrated in Fig. 2 and continuing for 60 seconds was repeated 3,000 times for a total period of 50 hours.

[0150] As shown in Fig. 2, the cycle included a stoichiometric running period (0~40 sec.) wherein the engine is set to run with the feed of stoichiometric air-fuel mixture ( $A/F=14.6$ ) under feedback control so that the inside temperature of the converter was held at about 850 °C. The stoichiometric running period was followed by a fuel-rich period (40~44 sec.) wherein the engine was set to run with the feed of excessive fuel ( $A/F=11.7$ ) under interruption of the feedback control. The fuel-rich period was then followed by a temperature-rise period (44~56 sec.) wherein the engine continued to run with the feed of excessive fuel under continued interruption of the feedback control but wherein secondary air is introduced from outside the engine into the catalytic converter for reacting the excess fuel with the secondary air within the converter, thereby causing the temperature to rise to a maximum of 1,100 °C. The air-fuel mixture supplied to the combination of the engine and the catalytic converter in this temperature-rise period was slightly fuel-lean ( $A/F=16.5$ ). The temperature-



rise period is followed by a lean-running period (56~60 sec.) wherein the feedback control resumes with respect to the engine with the converter held in the fuel-lean state ( $A/F=22.0$ ) under continued supply of the secondary air.

(HC-50% Removal Temperature)

[0151] After the above-described aging, each of the catalytic converters was supplied with exhaust gas with a constant temperature rise of 30 °C/min. while the engine continued to run with stoichiometric air-fuel mixture, and determination was made as to the temperature at which 50 % removal was achieved with respect to the hydrocarbons (HC) of the exhaust gas.

[0152] In the HC-50% removal evaluation test, the exhaust gas introduced into the catalytic converter at a space velocity of 90,000/h, and the air-fuel mixture supplied to the engine was generally stoichiometric ( $A/F=14.6$ ) under the feedback control with a fluctuation of  $\pm 0.2$ .

(CO-NO<sub>x</sub> Removal Cross Point)

[0153] After the above-described aging, each of the catalytic converters was also evaluated with respect to CO-NO<sub>x</sub> removal cross point in the following manner.

[0154] The engine was run with an air-fuel mixture which continuously varied from a fuel-rich state to a fuel-lean state, and the resulting exhaust gas was introduced into the catalytic converter for removal of harmful gases such as CO and NO<sub>x</sub>. The removal ratios for CO and NO<sub>x</sub>, respectively, were measured to determine the CO-NO<sub>x</sub> removal cross point at which the CO-removal ratio coincided with the NO<sub>x</sub>-removal ratio. The CO-NO<sub>x</sub> removal cross point thus determined was used for performance evaluation of the catalytic converter.

[0155] In the CO-NO<sub>x</sub> removal cross point evaluation test, the engine was used without stalling on a car, and the exhaust gas was supplied to the catalytic converter at 460 °C with a space velocity of 90,000/h.

(Results of Evaluation)

[0156] Table 1 shows the CO-NO<sub>x</sub> removal cross point and the HC-50% removal temperature thus determined for each of the catalytic converters having a mono-layer catalytic coating, whereas Table 2 shows those determined for each of the catalytic converters having a multi-layer catalytic converters. In Tables 1 and 2, the following abbreviations are used.

C-N R.C.P.: CO-NO<sub>x</sub> Removal Cross Point  
 HC-50 R.T.: HC-50% Removal Temperature  
 Emb.: Embodiment  
 C.E.: Comparative Example  
 CZY: Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.1</sub>Oxide  
 ZCLN: Zr<sub>0.80</sub>Ce<sub>0.16</sub>La<sub>0.02</sub>Nd<sub>0.02</sub>Oxide  
 ZCL: Zr<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.2</sub>La<sub>0.1</sub>Oxide  
 ZC: Zr<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>Oxide  
 ZCN: Zr<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.1</sub>Nd<sub>0.1</sub>Oxide  
 CZY2: Ce<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.5</sub>Y<sub>0.2</sub>Oxide  
 CZ: Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>

TABLE 1

Sample No.	Catalyst Composition	C-N R.C.P. [%]	HC-50 R.T. [°C]
Emb. 1	[Pt(1.0)+Rh(0.7)]/ZCLN(50), Pd(1.5)/CZY(85), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (120)	88	350
Emb. 2	[Pt(1.0)+Rh(0.7)]/ZCLN(50), Pd(1.5)/CZY(85), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (120) 1mol-BaSO <sub>4</sub>	91	330
C.E. 1	Pt(1.0), Rh(0.7), Pd(1.5), ZCLN(50), CZY(85), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (120)	68	401
C.E. 2	Pt(1.0), Rh(0.7), Pd(1.5), ZCLN(50), CZY(85), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (120) 1mol-Barium Acetate	70	390

Notes: (Also Applicable to Table 2)

(1) The number in the parenthesis represents weight in grams.

(2) The slash mark (/) indicates that Pd, Pt and/or Rh are supported on the relevant substance.

TABLE 2

Sample No.	Catalyst Composition		C-N R.C.P. [%]	HC-50 R.T. [°C]
	First Layer	Second Layer		
Emb. 3	Pd(1.5)/CZY(85) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55)	[Pt(1.0)+Rh(0.7)]/ZCLN(50) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65)	89	345
Emb. 4	Pd(1.5)/CZY(85) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55), 1mol-BaSO <sub>4</sub>	[Pt(1.0)+Rh(0.7)]/ZCLN(50) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65)	92	321
Emb. 5	Pd(1.5)/CZY(35) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55), 1mol-BaSO <sub>4</sub>	[Pt(0.8)+Rh(0.6)]/ZCLN(50) [Pt(0.2)+Rh(0.1)]/CZY(50), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65)	95	319
Emb. 6	Pd(1.5)/CZY(35) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55), 1mol-BaSO <sub>4</sub>	[Pt(0.7)+Rh(0.7)]/ZCLN(50) Pt(0.3)/CZY(50), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65)	97	317
Emb. 7	Pd(1.5)/CZY(35) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55), 1mol-BaSO <sub>4</sub>	[Pt(1.0)+Rh(0.7)]/ZCLN(50) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65), CZY(50)	93	320
Emb. 8	Pd(1.5)/CZY(35) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55), 1mol-BaSO <sub>4</sub>	[Pt(1.0)+Rh(0.7)]/ZCL(50) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65), CZY(50)	91	326
Emb. 9	Pd(1.5)/CZY(35) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55), 1mol-BaSO <sub>4</sub>	[Pt(1.0)+Rh(0.7)]/ZC(50) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65), CZY(50)	90	331
Emb. 10	Pd(1.5)/CZY2(35) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55), 1mol-BaSO <sub>4</sub>	[Pt(1.0)+Rh(0.7)]/ZCLN(50) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65), CZY2(50)	80	328
Emb. 11	Pd(1.5)/CZ(35) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55), 1mol-BaSO <sub>4</sub>	[Pt(1.0)+Rh(0.7)]/ZCLN(50) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65), CZ(50)	87	336
C.E. 3	Pd(2.5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60) CeO <sub>2</sub> (60)	Rh(0.7)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20) ZCL(20), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20)	76	352
C.E. 4	[Pt(1.0)+Pd(1.5)]/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55) CZY(85)	Rh(0.7)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65) ZCLN(50)	81	366
C.E. 5	[Pd(1.5)+Rh(0.7)]/CZY(35) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55), 1mol-BaSO <sub>4</sub>	Pt(1.0)/ZCLN(50) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65), CZY2(50)	83	348
C.E. 6	Pd(1.5)/CeO <sub>2</sub> (35) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55), 1mol-BaSO <sub>4</sub>	[Pt(1.0)+Rh(0.7)]/ZrO <sub>2</sub> (50) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65), CeO <sub>2</sub> (50)	67	368

[Conclusion]

[0157] As appreciated from Table 1 which shows the results with respect to the catalytic converters having a mono-layer catalytic coating, Pd selectively supported on the cerium complex oxide (CZY) and the combination of Pt and Rh selectively supported on the zirconium complex oxide (ZCLN) provide a higher CO-NO<sub>x</sub> removal cross point and a lower HC-50% removal temperature (see Embodiments 1 and 2) than achievable when these precious metals are non-selectively supported on the carrier substances (see Comparative Examples 1 and 2). In particular, the additional inclusion of barium sulfate in the catalytic coating provides excellent results due to its poisoning-preventive effect (Embodiment 2).

[0158] With regard to the catalytic converters having a multi-layer catalytic coating, Table 2 shows that better results are obtainable both with respect to CO-NO<sub>x</sub> removal cross point and HC-50% removal temperature when Pd is selectively supported on a cerium complex oxide in the first coating layer while the combination of Pt and Rh is selectively supported on a zirconium complex oxide (Compare Embodiments 3~11 with Comparative Examples 3~6). In particular, comparison of Embodiments 3~11 with Comparative Example 6 demonstrates that Pd should be supported on a cerium complex oxide rather than pure ceria, whereas the combination of Pt and Rh should be supported on a zirconium complex oxide rather than pure zirconia.

[0159] Further, comparison of Embodiments 3 and 4 teaches the effectiveness of barium sulfate for preventing HC-poisoning in the first coating layer, whereas Comparative Examples D and E indicate that Pd should not be accompanied

by other precious metal.

[0160] Moreover, Embodiments 5 and 6 indicate that the exhaust gas cleaning performance of the catalytic converter will be additionally enhanced by the inclusion of Pt- and/or Rh-supporting cerium complex oxide in the second coating layer in addition to the Pt- & Rh-supporting zirconium complex oxide.

[0161] In conclusion, therefore, a catalytic converter according to the present invention may be advantageously incorporated in an intake manifold to provide a good catalytic activity promptly after an engine start and for a long time even at high temperature.

## Claims

1. A catalytic converter for cleaning exhaust gas comprising:

a heat-resistant support; and  
a catalytic coating formed on the heat-resistant support;

wherein the catalytic coating comprises: particles of a cerium complex oxide; Pd carried on the cerium complex oxide particles; particles of zirconium complex oxide; a combination of Pt and Rh coexistently carried on the zirconium complex oxide particles; and particles of a heat-resistant inorganic oxide.

2. The catalytic converter of claim 1, wherein the catalytic coating further contains at least one sulfate which prevents Pd from being poisoned with hydrocarbons contained in the exhaust gas.

3. The catalytic converter of claim 2, wherein the sulfate is selected from a group consisting of barium sulfate, calcium sulfate, strontium sulfate, cesium sulfate, potassium sulfate, magnesium sulfate, yttrium sulfate, and lanthanum sulfate.

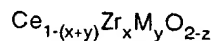
4. The catalytic converter of claim 1, wherein the catalytic coating includes a first coating layer which is formed on the heat-resistant support and contains the Pd-carrying cerium complex oxide particles, and a second coating layer which is formed on the first coating layer and contains the Pt- and Rh-carrying zirconium complex oxide particles.

5. The catalytic converter of claim 4, wherein the first coating layer contains at least one sulfate which prevents Pd from being poisoned with hydrocarbons contained in the exhaust gas.

6. The catalytic converter of claim 5, wherein the sulfate is selected from the group consisting of barium sulfate, calcium sulfate, strontium sulfate, cesium sulfate, potassium sulfate, magnesium sulfate, yttrium sulfate, and lanthanum sulfate.

7. The catalytic converter according to any one of claims 4 to 6, wherein the second coating layer further contains particles of a cerium complex oxide supporting at least one of Pt and Rh.

8. The catalytic converter according to any one of claims 1 to 7, wherein the cerium complex oxide is represented by the following formula,



where "M" represents at least one element selected from a group consisting of Y, La, Nd, Yb, Mg and Ca, "z" represents the degree of oxygen deficiency determined by the valence and content of the contained element M,  $0.2 \leq x+y \leq 0.7$ ,  $0.2 \leq x \leq 0.7$ , and  $0 \leq y \leq 0.2$ .

9. The catalytic converter of claim 8, wherein the cerium complex oxide meets the relations  $0.3 \leq x+y \leq 0.6$ ,  $0.2 \leq x \leq 0.5$ , and  $0.03 \leq y \leq 0.12$  in said formula.

10. The catalytic converter any one of claims 1 to 9, wherein at least part of the cerium complex oxide is solid solution.

11. The catalytic converter according to any one of claims 1 to 10, wherein the heat-resistant inorganic oxide is selected

from a group consisting of alumina, silica, titania and magnesia.

12. The catalytic converter according to any one of claim 1 to 11, wherein the heat-resistant support has a honeycomb structure.

13. A catalytic converter for cleaning exhaust gas comprising:

a heat-resistant support; and  
a catalytic coating formed on the heat-resistant support;

wherein the catalytic coating comprises Pd-carrying particles of a cerium complex oxide, particles of a heat-resistant inorganic oxide, and at least one sulfate which prevents Pd from being poisoned with hydrocarbons contained in the exhaust gas.

14. The catalytic converter of claim 13, wherein the sulfate is selected from the group consisting of barium sulfate, calcium sulfate, strontium sulfate, cesium sulfate, potassium sulfate, magnesium sulfate, yttrium sulfate, and lanthanum sulfate.

FIG.1

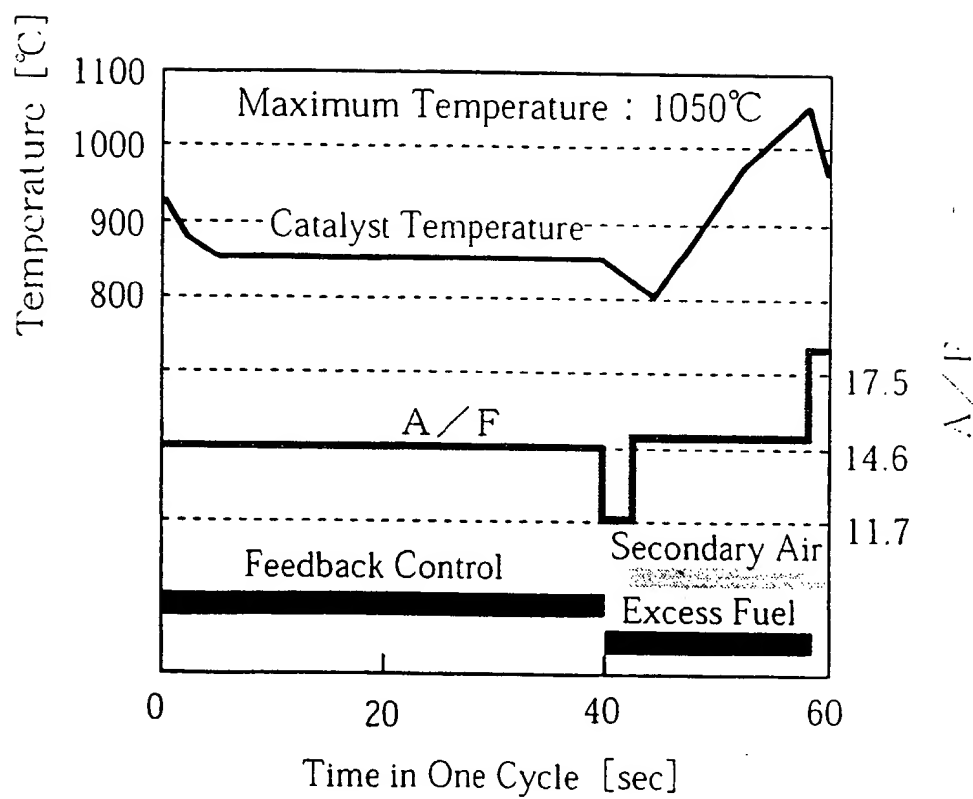
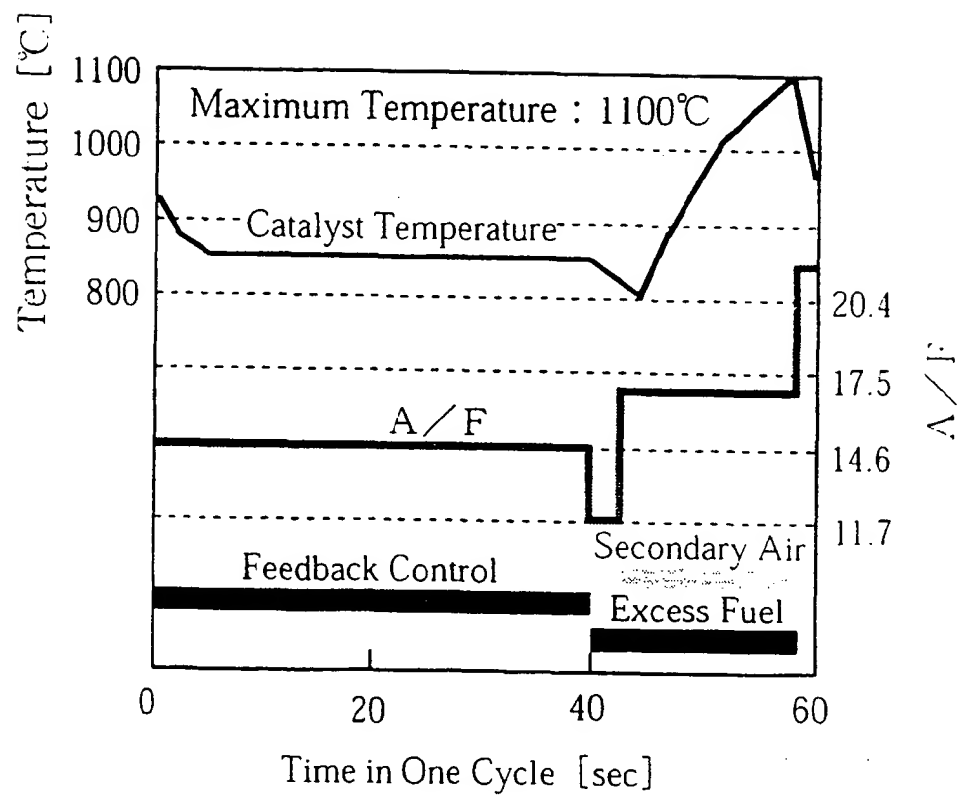


FIG.2





European Patent  
Office

# EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number  
EP 99 10 9812

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
X	DE 196 06 822 A (MAZDA MOTOR CORP.) 29 August 1996 (1996-08-29) * column 1, line 1 - column 6, line 54 *	1,4,7-9, 11,12	B01D53/94 B01J23/10
Y	—	2,3,5,6	
Y	EP 0 832 688 A (ICT CO LTD. ET AL) 1 April 1998 (1998-04-01) * page 3, line 17 - page 7, line 8; examples 1,5 *	2,3,5,6	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 192 (C-296), 8 August 1985 (1985-08-08) & JP 60 061033 A (TOYOTA JIDOSHA KK), 8 April 1985 (1985-04-08) * abstract *	2,5	
X	WO 98 45026 A (ENGELHARD CORPORATION) 15 October 1998 (1998-10-15) * page 10, line 32 - page 31, line 7 *	1,4,7-12	
X	DE 196 06 863 A (MAZDA MOTOR CORP.) 29 August 1996 (1996-08-29) * page 1, line 1 - page 6, line 45 *	1,4,7-9, 11,12	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7) B01D B01J
X	WO 97 43035 A (ENGELHARD CORPORATION) 20 November 1997 (1997-11-20) * page 12, line 1 - page 58, line 13 *	1,4,7,8, 11,12	
X	WO 98 45027 A (ENGELHARD CORPORATION) 15 October 1998 (1998-10-15) * page 1, line 12 - page 13, line 34 *	1,8-12	
A	FR 2 757 425 A (RHODIA CHIMIE) 26 June 1998 (1998-06-26) * page 1, line 5 - page 7, line 12 *	1,11,12	
— -/-			
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search <b>THE HAGUE</b>		Date of completion of the search <b>23 February 2000</b>	Examiner <b>Doolan, G</b>
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application I : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document	

EPC FORM 1503 (04/02) (P04031)



European Patent  
Office

Application Number

EP 99 10 9812

### CLAIMS INCURRING FEES

The present European patent application comprised at the time of filing more than ten claims.

- ☐ Only part of the claims have been paid within the prescribed time limit. The present European search report has been drawn up for the first ten claims and for those claims for which claims fees have been paid, namely claim(s):
- ☐ No claims fees have been paid within the prescribed time limit. The present European search report has been drawn up for the first ten claims.

### LACK OF UNITY OF INVENTION

The Search Division considers that the present European patent application does not comply with the requirements of unity of invention and relates to several inventions or groups of inventions, namely:

see sheet B

- ☒ All further search fees have been paid within the fixed time limit. The present European search report has been drawn up for all claims.
- ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the Search Division did not invite payment of any additional fee.
- ☐ Only part of the further search fees have been paid within the fixed time limit. The present European search report has been drawn up for those parts of the European patent application which relate to the inventions in respect of which search fees have been paid, namely claims:
- ☐ None of the further search fees have been paid within the fixed time limit. The present European search report has been drawn up for those parts of the European patent application which relate to the invention first mentioned in the claims, namely claims:





European Patent  
Office

# EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number  
EP 99 10 9812

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
A	W0 92 05861 A (ENGELHARD CORPORATION) 16 April 1992 (1992-04-16) * page 4, line 33 - page 11, line 27; examples 1,3 *	1,11,12	
X	DE 196 17 123 A (MAZDA MOTOR CORP.) 31 October 1996 (1996-10-31) * column 4, line 65 - column 5, line 16; example I * * column 6, line 8 - column 6, line 13 *	1-7, 11-14	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search <b>THE HAGUE</b>		Date of completion of the search <b>23 February 2000</b>	Examiner <b>Doolan, G</b>
<p><b>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</b></p> <p>X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document</p> <p>T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application I : document cited for other reasons A : member of the same patent family, corresponding document</p>			

EPO FORM 1500 (05/92) (P44001)



European Patent  
Office

LACK OF UNITY OF INVENTION  
SHEET B

Application Number  
EP 99 10 9812

The Search Division considers that the present European patent application does not comply with the requirements of unity of invention and relates to several inventions or groups of inventions, namely:

1. Claims: 1-12

A catalytic converter for cleaning exhaust gas comprising:  
a heat-resistant support; and  
a catalytic coating formed on the heat-resistant support;  
wherein the catalytic coating comprises: particles of a  
cerium complex oxide; Pd carried on the cerium complex oxide  
particles; particles of zirconium complex oxide; a  
combination of Pt and Rh coexistently carried on the  
zirconium complex oxide particles; and particles of a  
heat-resistant inorganic oxide.

2. Claims: 13-14

A catalytic converter for cleaning exhaust gas comprising:  
a heat-resistant support; and  
a catalytic coating formed on the heat-resistant support;  
wherein the catalytic coating comprises Pd-carrying  
particles of a cerium complex oxide, particles of a  
heat-resistant inorganic oxide, and at least one sulfate  
which prevents Pd from being poisoned with hydrocarbons  
contained in the exhaust gas.

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT  
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 99 10 9812

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

23-02-2000

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19606822 A	29-08-1996	JP 8229395 A	10-09-1996
		US 5958828 A	28-09-1999
EP 832688 A	01-04-1998	JP 9276702 A	28-10-1997
		JP 10156184 A	16-06-1998
		JP 10156183 A	16-06-1998
		CA 2223458 A	16-10-1997
		WO 9737761 A	16-10-1997
		JP 10052643 A	24-02-1998
JP 60061033 A	08-04-1985	NONE	
WO 9845026 A	15-10-1998	US 5948377 A	07-09-1999
		US 5948723 A	07-09-1999
		AU 6473398 A	30-10-1998
		AU 6584598 A	30-10-1998
		WO 9845037 A	15-10-1999
		ZA 9802714 A	30-09-1998
DE 19606863 A	29-08-1996	JP 8290063 A	05-11-1996
		US 5849660 A	15-12-1998
WO 9743035 A	20-11-1997	AU 2211497 A	05-12-1997
		BR 9708994 A	03-08-1999
		CN 1218423 A	02-06-1999
		DE 19781768 T	08-04-1999
WO 9845027 A	15-10-1998	US 5888464 A	30-03-1999
		AU 6942898 A	30-10-1998
		ZA 9802712 A	02-10-1998
FR 2757425 A	26-06-1998	EP 0946266 A	06-10-1999
		WO 9828063 A	02-07-1998
		NO 993106 A	19-08-1999
		ZA 9711502 A	14-07-1998
WO 9205861 A	16-04-1992	EP 0551342 A	21-07-1993
		JP 6504940 T	09-06-1994
DE 19617123 A	31-10-1996	DE 19617124 A	31-10-1996
		JP 9010601 A	14-01-1997
		JP 9010594 A	14-01-1997
		US 5795840 A	18-08-1998
		US 5677258 A	14-10-1997
		US 5958826 A	28-09-1999

EPO FORM P4459

For more details about this annex: see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

≡ EP 1053779

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-151439

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月8日

102(b)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
B 0 1 J 23/63		B 0 1 J 23/56 3 0 1 A
21/06		21/06 A
23/58		23/58 A
27/053	Z A B	27/053 Z A B A
37/02	3 0 1	37/02 3 0 1 M

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-319743

(22) 出願日 平成9年(1997)11月20日

(71) 出願人 000002967

ダイハツ工業株式会社  
大阪府池田市ダイハツ町1番1号

(71) 出願人 000104607

株式会社キャタラー  
静岡県小笠郡大東町千浜7800番地

(72) 発明者 田中 裕久

滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地  
ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセン  
ター内

(74) 代理人 弁理士 吉田 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 高温条件下に曝された後においても、高い触媒活性を維持するとともに、比較的低温下においても有効に作用することができる排気ガス浄化触媒を提供する。

【解決手段】 パラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物と、プラチナおよびロジウムが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物とを耐熱性無機酸化物とともに耐熱性支持担体に被覆させて排気ガス浄化用触媒とした。好ましくは、パラジウムが選択的に担持されたセリウム系複合酸化物を含む第1被覆層を上記耐熱性支持担体上に形成し、プラチナおよびロジウムが選択的に共存担持されたジルコニウム系複合酸化物を含む第2被覆層を上記第1被覆層上に形成した。さらに好ましくは、上記第1被覆層内には、バリウムを添加する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 バラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物と、プラチナおよびロジウムが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物とを耐熱性無機酸化物とともに耐熱性支持担体に被覆させてなることを特徴とする、排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 上記耐熱性支持担体に形成された被覆層には、硫酸バリウムが含有されている、請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 バラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物を含む第1被覆層が上記耐熱性支持担体上に形成されているとともに、プラチナおよびロジウムが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物を含む第2被覆層が上記第1被覆層上に形成されている、請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 上記第1被覆層内には、硫酸バリウムが含有されている、請求項3に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 上記第2被覆層には、プラチナおよび／またはロジウムが担持されたセリウム系複合酸化物が含まれている、請求項3または4に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項6】 上記セリウム系複合酸化物は、一般式、  
【化1】



で表され、Mはイットリウム、ランタン、マグネシウムまたはカルシウムであり、ZはMの酸化数および原子割合によって決まる酸素欠損量を表し、 $0.2 \leq x+y \leq 0.7$ 、 $0.2 \leq x \leq 0.7$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ である、請求項1ないし5のいずれかに記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項7】 上記セリウム系複合酸化物の一般式において、 $0.3 \leq x+y \leq 0.6$ 、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.12$ である、請求項6に記載の排気ガス浄化用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明は、自動車などの内燃機関から排出される排気ガス中に含まれる窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）、一酸化炭素（CO）、および炭化水素（HC）などを効率良く浄化するための排気ガス浄化用触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】自動車などの内燃機関から排出される排気ガス中には、 $\text{NO}_x$ 、CO、およびHCなどの有害物質が含まれており、地球環境保護の観点から、これらの有害物質の浄化についての規制が益々厳しくなっている。また、一方では、燃料節約の観点から、自動車のアイドリング時や加速時を除く通常走行時においては、理

論空燃比率の混合気状態（以下「ストイキ状態」という）よりも燃料希薄状態（以下「リーン状態」という）で内燃機関を作動させる制御が広く行われるようになってきている。したがって、ストイキ状態のみならず、このようなリーン状態においても上述した有害物質を効果的に浄化できる触媒の開発が強く望まれている。

【0003】排気ガスから上記有害物質を浄化するため従来から最も広く用いられている触媒としては、プラチナ、パラジウム、ロジウムなどの貴金属を活性物質とした、いわゆる三元触媒がある。この三元触媒は、 $\text{NO}_x$ から $\text{N}_2$ への還元反応、あるいはCOから $\text{CO}_2$ およびHCから $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$  Oへの酸化反応の触媒として作用するものである。すなわち、上記三元触媒は、酸化反応および還元反応の両反応の触媒として作用することができ、排気ガス中に含まれる $\text{NO}_x$ 、CO、HCなどの有害物質を浄化できるのである。

【0004】そのため、上記三元触媒の活性の向上を図るべく様々な研究がなされており、たとえば酸化セリウム（ $\text{CeO}_2$ ）が有する気相中の酸素を吸蔵または放出する機能、いわゆる酸素ストレージ能（OSC）に着目したものがある。すなわち、上記酸化セリウムを三元触媒中に添加することにより気相雰囲気中の酸素濃度を調整するとともに、調整された気相雰囲気中における上記三元触媒による $\text{NO}_x$ の還元反応、ならびにCOおよびHCの酸化反応の効率の向上を図ろうとするものである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、自動車用触媒は、今後厳しさを増すコールドエミッションへの対応として床下からより内燃機関に近いマニファルト位置に搭載される傾向にある。そのため、上記三元触媒は、実用的には、例えば900℃以上（場合によっては1000℃以上）の高温に曝されることもあり、このような高温下における高い触媒活性が要求される。その一方で、内燃機関が始動した直後のように、上記内燃機関が十分に暖気されていない比較的低温下においても、高い触媒活性が要求される。

【0006】本願発明は、上記した事情のもとで考え出されたものであって、高温条件下に曝された後においても、高い触媒活性を維持するとともに、比較的低温下においても有効に作用することができる排気ガス浄化触媒を提供することをその課題とする。

## 【0007】

【発明の開示】上記の課題を解決するため、本願発明では、次の技術的手段を講じている。

【0008】すなわち、本願発明よれば、パラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物と、プラチナおよびロジウムが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物とを耐熱性無機酸化物とともに耐熱性支持担体に被覆させてなることを特徴とする、排気ガス浄化用触媒が提供され

る。

【0009】上記排気ガス浄化用触媒においては、低温活性に優れるパラジウム(Pd)が含まれているので、低温排気ガス、特にHCを良好に浄化することができる。すなわち、パラジウムを含むことによって内燃機関が十分に暖気されていない段階においても、HCなどの排気ガスを十分に浄化することができる。

【0010】なお、パラジウムをセリウム系複合酸化物に選択的に担持させるのは、セリウム系複合酸化物が有する酸素ストレージ能によってパラジウムがより活性の高いPdOになると共に、パラジウムの粒成長が抑制されて活性低下も抑制できるからである。この結果、COの浄化率とNOxの浄化率が一致する、いわゆるCO-NOxクロス点浄化率が高くなるといった利点が得られるからである。

【0011】また、ロジウム(Rh)およびプラチナ(Pt)をジルコニウム系複合酸化物に選択的に共存担持させるのは、高温における触媒活性を高めるためである。ロジウムおよびプラチナを同一担体上に共存させるとともに、パラジウムとは別の担体に担持させるのは、プラチナとロジウムとは相性が良いために、これらを同一の担体上に共存させることが好ましく、一方、ロジウムとパラジウムとは、高温では合金となり各々の特性を損なうために触媒としては相性が悪く、これらを同一の担体上に共存させることが好ましくないからである。

【0012】上記セリウム系複合酸化物としては、酸化セリウムと酸化ジルコニウムとを含むセリウム系複合酸化物、あるいはこの複合酸化物に少量の希土類元素やアルカリ土類金属元素などが添加されたものなどが挙げられる。すなわち、上記セリウム系複合酸化物としては、一般式、 $Ce_{1-(x+y)}Zr_xM_yO_{2-x}$  (M: Y: La: MgあるいはCa) で表されるものが好適に使用される。ここで、ZはMの酸化数および原子割合によって決まる酸素欠損量を表し、好ましくは $0.2 \leq x+y \leq 0.7$ 、 $0.2 \leq x \leq 0.7$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ とされ、これらの範囲は、より好ましくは $0.3 \leq x+y \leq 0.6$ 、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.12$ とされる。なお、酸化セリウムと酸化ジルコニウムとを含むセリウム系複合酸化物においては、酸化セリウム結晶中のセリウム元素の一部がジルコニウム元素で置換固溶されていることが好ましい。セリウム元素の一部をジルコニウム元素で置換固溶させれば、酸化セリウムの粒成長が抑制されて耐熱性が向上するからである。

【0013】上記ジルコニウム系複合酸化物としては、酸化ジルコニウムと酸化セリウムとを含むジルコニウム系複合酸化物、あるいはこの複合酸化物に少量の希土類元素やアルカリ土類金属元素などが添加されたものなどが挙げられる。

【0014】上記耐熱性無機酸化物としては、アルミナ( $Al_2O_3$ )、セリア( $CeO_2$ )、セリウム系複合

酸化物、ジルコニア( $ZrO_2$ )、ジルコニウム系複合酸化物、シリカ( $SiO_2$ )、チタニア( $TiO_2$ )、マグネシア( $MgO$ )などが用いられるが、アルミナ、セリウム系複合酸化物、あるいはジルコニウム系複合酸化物を用いることが好ましい。

【0015】上記耐熱性支持担体としては、コージュライト、ムライト、 $\alpha$ -アルミナ、金属(たとえばステンレス鋼)などからなり、多数のセルが形成されたハニカム担体を用いることができ、このハニカム担体を用いる場合には、各セルの内表面が所定の貴金属が担持されたセリウム系複合酸化物およびジルコニウム系複合酸化物によって被覆(公知のウォッシュコート)される。

【0016】上記排気ガス浄化用触媒においては、パラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物と、プラチナおよびロジウムが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物と、アルミナ、セリウム系複合酸化物、あるいはジルコニウム系複合酸化物などの耐熱性無機酸化物とが混在する単一層として上記耐熱性支持担体上に被覆層を形成してもよい。この場合、上記被覆層には、硫酸バリウムを含有させるのが好ましい。このようにして、硫酸バリウムを含有させた場合には、排気ガス中に含まれるHCなどの炭化水素類によってパラジウムが被毒されるのを抑制することができ、これにより、パラジウムの活性低下に起因したNOx浄化率の低下や低温での浄化活性の悪化を抑制することができる。

【0017】また、上記排気ガス浄化用触媒においては、上記耐熱性支持担体上にパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物を含む第1被覆層を形成し、この第1被覆層上にプラチナおよびロジウムが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物を含む第2被覆層を形成してもよい。この場合、上記第2被覆層に、プラチナおよび/ロジウムが担持されたセリウム系複合酸化物を含ませてもよい。

【0018】このようにして被覆層を2層に分離して形成するとともに、パラジウムを含む層を内側に形成すれば、第2被覆層よりも内側の第1被覆層にパラジウムが存在することとなるため、パラジウムの活性を低下させる排気ガス中の被毒成分の影響を低減させることができる。加えて、上記第1被覆層内に硫酸バリウムを添加すれば、2層分離してその内層にパラジウムを含ませることによる効果に加えて、バリウムを添加することによる効果によって、パラジウムを活性低下をより有効に抑制することができる。

【0019】上述した酸化セリウムと酸化ジルコニウムとを含むセリウム系複合酸化物は、公知の方法(共沈法やアルコキシド法)により所望の組成に調整することができる。たとえば、所定の化学量論比となるようにセリウム、ジルコニウム、並びに必要なに応じてセリウム以外の希土類元素やアルカリ土類金属元素を含む塩の溶液を調整して、この溶液にアルカリ性水溶液を加え、セリウ

ム、ジルコニウム、必要に応じて希土類元素を含む塩を共沈させた後、この共沈物を熱処理するか、あるいは、セリウム、ジルコニウム、必要に応じて希土類元素を含む混合アルコキシド溶液を調整し、この混合アルコキシド溶液に脱イオン水を加えて、共沈あるいは加水分解させて、この共沈物あるいは加水分解生成物を熱処理することにより行われる。ここで用いるジルコニウム源としては、一般の工業的用途に用いられる1~3%程度の hafnium を含んだものでよく、本願発明では、hafnium 含有分をジルコニウムとみなして組成計算している。

【0020】この場合に用いるセリウムおよびセリウム以外の希土類元素の塩、あるいはアルカリ土類元素の塩としては、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、リン酸塩などの無機塩や、酢酸塩、シュウ酸塩などの有機塩を用いる。また、ジルコニウムの塩としては、オキシ塩化物、オキシ硝酸塩、オキシ硫酸塩などの無機物の他、オキシ酢酸塩などの有機酸を使用することができる。さらに、アルカリ水溶液としては、アンモニア水溶液、炭酸アンモニア水溶液、水酸化ナトリウム水溶液などが用いられる。

【0021】また、混合アルコキシド溶液のアルコキシドとしては、セリウム、ジルコニウム、および希土類元素のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなどやこれらのエチレンオキサイド付加物などが用いられる。

【0022】さらに、得られた共沈物あるいは加水分解生成物を熱処理するに際しては、これらの共沈物あるいは加水分解生成物を十分に洗浄後、好ましくは約50~200℃で約1~48時間乾燥し、得られた乾燥物を約350~1000℃、好ましくは400~800℃で約1~12時間焼成することにより行う。

【0023】なお、上述した酸化ジルコニウムと酸化セリウムとを含むジルコニウム系複合酸化物は、セリウム系複合酸化物の調製方法と同様な手順を経て、所望の組成に調製することができる。

【0024】焼成後に得られたセリウム系複合酸化物にパラジウムを担持させるには、パラジウムを含む塩の溶液を調製して、これにセリウム系複合酸化物を含浸させた後に熱処理すればよい。パラジウム塩の溶液としては、硝酸塩水溶液、塩化物水溶液などが用いられる。また、パラジウム塩の溶液は、約1~20重量%のパラジウム塩を含み、含浸後の熱処理は、好ましくは約50~200℃で約1~48時間、加えて、約350~1000℃（好ましくは400~800℃）で約1~12時間（好ましくは約2~4時間）焼成することにより行う。同様に、たとえばジルコニウム系複合酸化物にプラチナおよびロジウムを担持させる場合には、プラチナおよびロジウムを含む塩の溶液を調製して、この溶液にジルコニウム系複合酸化物を含浸させた後に熱処理すればよい。

【0025】所定の貴金属が担持された酸化物は、たとえばアルミナなどの耐熱性無機酸化物とともに、たと

ば上記ハニカム担体の各セルの内表面に被覆されるのであるが、これは、公知のウォッシュコート層の形成方法と同様な方法によって行われる。すなわち、パラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物、プラチナおよびロジウムが担持されたジルコニウム系複合酸化物、およびアルミナなどの耐熱性無機酸化物を粉砕・混合してスラリー状とし、このスラリーを上記耐熱性支持担体に付着させて電気炉などにて、たとえば600℃で3時間焼成することにより行われる。

10 【0026】また、パラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物を含む層と、プラチナおよびロジウムが担持されたジルコニウム系複合酸化物を含む層とを2層に分離させて形成する場合には、パラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物とアルミナなどの耐熱性無機酸化物とを混合してスラリーを形成し、このスラリーを用いて第1被覆層を形成した後に、プラチナおよびロジウムが担持されたジルコニウム系複合酸化物とアルミナなどの無機酸化物とを混合してスラリーを形成し、このスラリーを用いて上記第1被覆層上に第2被覆層を形成すればよい。

20 【0027】また、上記第1被覆層に硫酸バリウムを含ませるには、パラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物およびアルミナなどの耐熱性無機酸化物とともに、硫酸バリウムも一緒に粉砕・混合してスラリーを形成し、このスラリーを用いて被覆層を形成すればよい。

【0028】

【発明の実施の形態】次に、本願発明の実施例を比較例とともに説明する。

【0029】

30 【実施例1】組成が $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{\text{oxide}}$ のセリウム系複合酸化物(CZY)にパラジウム元素に換算して1.8重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末(A)を得た。一方、組成が $\text{Zr}_{0.80}\text{Ce}_{0.16}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_{\text{oxide}}$ のジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)に白金元素に換算して2.0重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して1.4重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたジルコニウム系複合酸化物の粉末(I)を得た。このようにして得られた粉末(A)、粉末(I)、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム1.5g、セリウム系複合酸化物(CZY) 40 85g、白金1.0g、ロジウム0.7g、ジルコニウ

ム系複合酸化物(ZCLN)50g、およびアルミナ120gが付着されている。

#### 【0030】

【実施例2】組成が $Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_{xide}$ のセリウム系複合酸化物(CZY)にパラジウム元素に換算して1.8重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末(ア)を得た。一方、組成が $Zr_{0.80}Ce_{0.16}La_{0.02}Nd_{0.02}O_{xide}$ のジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)に白金元素に換算して2.0重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して1.4重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたジルコニウム系複合酸化物の粉末(イ)を得た。このようにして得られた粉末(ア)、粉末(イ)、活性アルミナ、硫酸バリウム、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム1.5g、セリウム系複合酸化物(CZY)85g、白金1.0g、ロジウム0.7g、ジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)50g、アルミナ120g、および硫酸バリウム0.1molが付着されている。

#### 【0031】

【実施例3】組成が $Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_{xide}$ のセリウム系複合酸化物(CZY)にパラジウム元素に換算して1.8重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300℃で3時間焼成することによって第1被覆層を形成した。一方、組成が $Zr_{0.80}Ce_{0.16}La_{0.02}Nd_{0.02}O_{xide}$ のジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)に白金元素に換算して2.0重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して1.4重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたジルコニウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、上記第1被覆層上に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって第2被覆層を形成して本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リッ

トルに対して、第1被覆層にはパラジウム1.5g、セリウム系複合酸化物(CZY)85g、およびアルミナ55gが、第2被覆層には白金1.0g、ロジウム0.7g、ジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)50g、およびアルミナ65gがそれぞれ付着されている。

#### 【0032】

【実施例4】組成が $Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_{xide}$ のセリウム系複合酸化物(CZY)にパラジウム元素に換算して1.8重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に300℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、アルミナゾル、および硫酸バリウムをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300℃で3時間焼成することによって第1被覆層を形成した。一方、組成が $Zr_{0.80}Ce_{0.16}La_{0.02}Nd_{0.02}O_{xide}$ のジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)に白金元素に換算して2.0重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して1.4重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたジルコニウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、上記第1被覆層上に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって第2被覆層を形成して本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層にはパラジウム1.5g、セリウム系複合酸化物(CZY)85g、アルミナ55g、および硫酸バリウム0.1molが、第2被覆層には白金1.0g、ロジウム0.7g、ジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)50g、およびアルミナ65gがそれぞれ付着されている。

#### 【0033】

【実施例5】組成が $Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_{xide}$ のセリウム系複合酸化物(CZY)にパラジウム元素に換算して4.3重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、アルミナゾル、および硫酸バリウムをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300℃で3時間焼成することによって第1被覆層を形成した。一方、組成が $Zr_{0.80}Ce_{0.16}La_{0.02}Nd_{0.02}O_{xide}$ のジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)に白金元素に換算して1.6重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して1.2重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼



成することによって白金およびロジウムが担持されたジルコニウム系複合酸化物の粉末(ア)を得た。また、組成が $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{\text{oxide}}$ のセリウム系複合酸化物(CZY)に白金元素に換算して0.4重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して0.2重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末(イ)を得た。このようにして得られた粉末(ア)、粉末(イ)、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、上記第1被覆層上に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって第2被覆層を形成して本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層にはパラジウム1.5g、セリウム系複合酸化物(CZY)35g、アルミナ55g、および硫酸バリウム0.1molが、第2被覆層には白金1.0g、ロジウム0.7g、ジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)50g、セリウム系複合酸化物(CZY)50g、およびアルミナ65gがそれぞれ付着されている。

#### 【0034】

【実施例6】組成が $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{\text{oxide}}$ のセリウム系複合酸化物(CZY)にパラジウム元素に換算して4.3重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、アルミナゾル、および硫酸バリウムをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300℃で3時間焼成することによって第1被覆層を形成した。一方、組成が $\text{Zr}_{0.80}\text{Ce}_{0.16}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_{\text{oxide}}$ のジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)に白金元素に換算して1.4重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して1.4重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたジルコニウム系複合酸化物の粉末(ア)を得た。また、組成が $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{\text{oxide}}$ のセリウム系複合酸化物(CZY)に白金元素に換算して0.6重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸して乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金が担持されたセリウム系複合酸化物の粉末(イ)を得た。このようにして得られた粉末(ア)、粉末(イ)、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、上記第1被覆層上に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって第2被覆層を形成して本実施例の排気ガス浄化用触

媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層にはパラジウム1.5g、セリウム系複合酸化物(CZY)35g、アルミナ55g、および硫酸バリウム0.1molが、第2被覆層には白金1.0g、ロジウム0.7g、ジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)50g、セリウム系複合酸化物(CZY)50g、およびアルミナ65gがそれぞれ付着されている。

#### 【0035】

【実施例7】組成が $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{\text{oxide}}$ のセリウム系複合酸化物(CZY)にパラジウム元素に換算して4.3重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、アルミナゾル、硫酸バリウムをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300℃で3時間焼成することによって第1被覆層を形成した。一方、組成が $\text{Zr}_{0.80}\text{Ce}_{0.16}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_{\text{oxide}}$ のジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)に白金元素に換算して2.0重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して1.4重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたジルコニウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、アルミナゾル、およびセリウム系複合酸化物(CZY)をボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、上記第1被覆層上に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって第2被覆層を形成して本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層にはパラジウム1.5g、セリウム系複合酸化物(CZY)35g、アルミナ55g、および硫酸バリウム0.1molが、第2被覆層には白金1.0g、ロジウム0.7g、ジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)50g、セリウム系複合酸化物(CZY)50g、およびアルミナ65gがそれぞれ付着されている。

#### 【0036】

【実施例8】組成が $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{\text{oxide}}$ のセリウム系複合酸化物(CZY)にパラジウム元素に換算して4.3重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、アルミナゾル、および硫酸バリウムをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300℃で3時間焼成することによって第1被覆層を形成した。一方、組成が $\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.1}\text{O}_{\text{oxide}}$ のジルコニウム系複合酸化物(ZCL)に

11

白金元素に換算して2.0重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して1.4重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたジルコニウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、アルミナゾル、およびセリウム系複合酸化物(CZY)をボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、上記第1被覆層上に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって第2被覆層を形成して本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層にはパラジウム1.5g、セリウム系複合酸化物(CZY)35g、アルミナ55g、および硫酸バリウム0.1molが、第2被覆層には白金1.0g、ロジウム0.7g、ジルコニウム系複合酸化物(ZCL)50g、セリウム系複合酸化物(CZY)50g、およびアルミナ65gがそれぞれ付着されている。

【0037】

【実施例9】組成が $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{\text{oxide}}$ のセリウム系複合酸化物(CZY)にパラジウム元素に換算して4.3重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、アルミナゾル、および硫酸バリウムをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300℃で3時間焼成することによって第1被覆層を形成した。一方、組成が $\text{Zr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2$ のジルコニウム系複合酸化物(ZC)に白金元素に換算して2.0重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して1.4重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたジルコニウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、アルミナゾル、およびセリウム系複合酸化物(CZY)をボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、上記第1被覆層上に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって第2被覆層を形成して本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層にはパラジウム1.5g、セリウム系複合酸化物(CZY)35g、アルミナ55g、および硫酸バリウム0.1molが、第2被覆層には白金1.0g、ロジウム0.7g、ジルコニウム系複合酸化物(ZC)50g、セリウム系複合酸化物(CZY)50g、およびアルミナ65gがそれぞれ付着されている。

【0038】

【実施例10】組成が $\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{\text{oxide}}$ の

12

セリウム系複合酸化物(CZY2)にパラジウム元素に換算して4.3重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、アルミナゾル、および硫酸バリウムをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300℃で3時間焼成することによって第1被覆層を形成した。一方、組成が $\text{Zr}_{0.80}\text{Ce}_{0.16}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_{\text{oxide}}$ のジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)に白金元素に換算して2.0重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して1.4重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたジルコニウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、アルミナゾル、およびセリウム系複合酸化物(CZY2)をボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、上記第1被覆層上に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって第2被覆層を形成して本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層にはパラジウム1.5g、セリウム系複合酸化物(CZY2)35g、アルミナ55g、および硫酸バリウム0.1molが、第2被覆層には白金1.0g、ロジウム0.7g、ジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)50g、セリウム系複合酸化物(CZY2)50g、およびアルミナ65gがそれぞれ付着されている。

【0039】

【実施例11】組成が $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ のセリウム系複合酸化物(CZ)にパラジウム元素に換算して4.3重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、アルミナゾル、および硫酸バリウムをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300℃で3時間焼成することによって第1被覆層を形成した。一方、組成が $\text{Zr}_{0.80}\text{Ce}_{0.16}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_{\text{oxide}}$ のジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)に白金元素に換算して2.0重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して1.4重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたジルコニウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、アルミナゾル、およびセリウム系複合酸化物(CZ)をボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、上記第1被覆層上に付着させて乾燥した後に、30

0℃で3時間焼成することによって第2被覆層を形成して本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層にはパラジウム1.5g、セリウム系複合酸化物(CZY)35g、アルミナ55g、および硫酸バリウム0.1molが、第2被覆層には白金1.0g、ロジウム0.7g、ジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)50g、セリウム系複合酸化物(CZY)50g、およびアルミナ65gがそれぞれ付着されている。

#### 【0040】

【比較例A】組成が $Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_{xide}$ のセリウム系複合酸化物(CZY)、組成が $Zr_{0.80}Ce_{0.16}La_{0.02}Nd_{0.02}O_{xide}$ のジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成した。この触媒に、硝酸パラジウム水溶液を含浸し、ジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、さらに硝酸ロジウム水溶液を含浸して乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって本比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム1.5g、セリウム系複合酸化物(CZY)85g、白金1.0g、ロジウム0.7g、ジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)50g、およびアルミナ120gが付着されている。

#### 【0041】

【比較例B】組成が $Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_{xide}$ のセリウム系複合酸化物(CZY)、組成が $Zr_{0.80}Ce_{0.16}La_{0.02}Nd_{0.02}O_{xide}$ のジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成した。この触媒に、硝酸パラジウム水溶液を含浸し、ジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、硝酸ロジウム水溶液を含浸し、さらに酢酸バリウム溶液を含浸して乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって本比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム1.5g、セリウム系複合酸化物(CZY)85g、白金1.0g、ロジウム0.7g、ジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)50g、アルミナ120g、および酢酸バリウム0.1molが付着されている。

#### 【0042】

【比較例C】活性アルミナにパラジウム元素に換算して4.2重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸させ、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたアルミナの粉末を得た。この粉末、および酸化セリウム( $CeO_2$ )をボ

ールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300℃で3時間焼成することによって第1被覆層を形成した。一方、アルミナにロジウム元素に換算して3.5重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってロジウムが担持されたアルミナの粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、アルミナゾル、およびジルコニウム系複合酸化物(ZCN)をボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、上記第1被覆層上に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって第2被覆層を形成して本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層にはパラジウム2.5g、アルミナ60g、および酸化セリウム( $CeO_2$ )60gが、第2被覆層にはロジウム0.7g、アルミナ40g、およびジルコニウム系複合酸化物(ZCN)20gがそれぞれ付着されている。

#### 【0043】

【比較例D】活性アルミナにパラジウム元素に換算して2.7重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、白金元素に換算して1.8重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムおよび白金が担持されたアルミナの粉末を得た。この粉末、およびセリウム系複合酸化物(CZY)をボールミルで混合・粉砕して得られたモノリス担体に付着させて乾燥した後に、300℃で3時間焼成することによって第1被覆層を形成した。一方、アルミナにロジウム元素に換算して1.1重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってロジウムが担持されたアルミナの粉末を得た。この粉末、およびジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)をボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、上記第1被覆層上に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって第2被覆層を形成して本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層にはパラジウム1.5g、白金1.0g、アルミナ55g、およびセリウム系複合酸化物(CZY)85gが、第2被覆層にはロジウム0.7g、アルミナ65g、およびジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)50gがそれぞれ付着されている。

#### 【0044】

【比較例E】組成が $Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_{xide}$ のセリウム系複合酸化物(CZY)にパラジウム元素に換算して4.3重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して2.0重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムお

よびロジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、アルミナゾル、および硫酸バリウムをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300℃で3時間焼成することによって第1被覆層を形成した。一方、組成が $Zr_{0.80}Ce_{0.16}La_{0.02}Nd_{0.02}O_{xide}$ のジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)に白金元素に換算して2.0重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金が担持されたジルコニウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、上記第1被覆層上に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって第2被覆層を形成して本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層にはパラジウム1.5g、ロジウム0.7g、セリウム系複合酸化物(CZY)35g、アルミナ55g、および硫酸バリウム0.1molが、第2被覆層には白金1.0g、ジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)50g、およびアルミナ65gがそれぞれ付着されている。

#### 【0045】

【比較例F】酸化セリウム( $CeO_2$ )にパラジウム元素に換算して4.3重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持された酸化セリウムの粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、アルミナゾル、および硫酸バリウムをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300℃で3時間焼成することによって第1被覆層を形成した。一方、酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )に白金元素に換算して2.0重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して1.4重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持された酸化ジルコニウムの粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、アルミナゾル、および酸化セリウム( $CeO_2$ )をボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、上記第1被覆層上に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって第2被覆層を形成して本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層にはパラジウム1.5g、酸化セリウム( $CeO_2$ )35g、アルミナ55g、および硫酸バリウム0.1molが、第2被覆層には白金1.0g、ロジウム0.7g、酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )50g、酸化セリウム( $CeO_2$ )50g、およびアルミナ65gがそれぞれ付着されている。

#### 【0046】

【各触媒の性能評価】以上に説明した実施例1~11、および比較例A~Fに係る排気ガス浄化用触媒について、耐久試験を行なった後に、排気ガスの浄化性能について以下に述べる項目を評価した。なお、実施例1、2および比較例A、Bについては、耐久試験として1050AI耐久を、実施例3~11および比較例C~Fについては、耐久試験として1100AI耐久をそれぞれ行なった。

#### 10 【0047】[耐久試験]

(1050AI耐久)排気量4リッター・V型8気筒エンジンを実車に搭載し、このエンジンの片バンク(4気筒)に上記のようにして形成された排気ガス浄化用触媒を装着することにより行なった。具体的には、以下に説明するサイクルを1サイクル(60秒)とし、このサイクルを3000回繰り返して計50時間行なった。図1に示すように、0~40秒の間はフィードバック制御によって理論空燃比( $A/F=14.6$ )、すなわちストイキ状態に維持された混合気をエンジンに供給するとともに、排気ガス浄化用触媒の内部温度が850℃近辺となるように設定し、40~44秒の間はフィードバックをオープンにするとともに、燃料を過剰に噴射して燃料リッチな状態( $A/F=11.7$ )の混合気をエンジンに供給した。また、44秒~56秒の間は、引き続いてフィードバックをオープンにして燃料を過剰に供給したまま上記排気ガス浄化用触媒の上流側から導入管を介してエンジンの外部から二次空気を吹き込んで上記排気ガス浄化用触媒(ハニカム担体)内部で過剰な燃料と二次空気を反応させて温度を上昇させた。このときの最高温度は1050℃であった。過剰燃料と二次空気が供給される44秒~56秒の間は、空燃比はストイキ状態よりもややリーン状態( $A/F=14.8$ )とされている。最後の56秒~60秒の間は、空気が供給されてリーン状態( $A/F=18.0$ )に制御されている。なお、上記排気ガス浄化用触媒の温度は、ハニカム担体の中心部に挿入した熱電対によって計測した。

40 【0048】(1100AI耐久)排気量4リッター・V型8気筒エンジンを実車に搭載し、このエンジンの片バンク(4気筒)に上記のようにして形成された排気ガス浄化用触媒を装着することにより行なった。具体的には、以下に説明するサイクルを1サイクル(60秒)とし、このサイクルを3000回繰り返して計50時間行なった。図2に示すように、0~40秒の間はフィードバック制御によって理論空燃比( $A/F=14.6$ )、すなわちストイキ状態に維持された混合気をエンジンに供給するとともに、排気ガス浄化用触媒の内部温度が850℃近辺となるように設定し、40~44秒の間はフィードバックをオープンにするとともに、燃料を過剰に噴射して燃料リッチな状態( $A/F=11.7$ )の混合気をエンジンに供給した。また、44秒~56秒の間

は、引き続いてフィードバックをオープンにして燃料を過剰に供給したまま上記排気ガス浄化用触媒の上流側から導入管を介してエンジンの外部から二次空気を吹き込んで上記排気ガス浄化用触媒（ハニカム担体）内部で過剰な燃料と二次空気を反応させて温度を上昇させた。このときの最高温度は1100℃であった。過剰燃料と二次空気が供給される44秒～56の間は、空燃比はストイキ状態よりもリーン状態（A/F=16.5）とされている。最後の56秒～60の間は、空気が供給されてリーン状態（A/F=22.0）に制御されている。なお、上記排気ガス浄化用触媒の温度は、ハニカム担体の中心部に挿入した熱電対によって計測した。

#### 【0049】[排気ガスの浄化性能の評価]

（炭化水素50%浄化温度の測定）エンジンにストイキ状態の混合気を供給し、この混合気の燃焼によって排出される排気ガスの温度を30℃/minの割合で上昇させつつ上記排気ガス浄化用触媒に供給して、上記排気ガス浄化触媒によって排気ガス中の炭化水素が50%浄化されときの温度をそれぞれ測定した。この測定は、排気ガスの空間速度（SV）を90000/hとして行った。なお、エンジンに供給される混合気は、フィードバ\*

\* ック制御によって略ストイキ状態とされているが、そのA/F値は14.6±0.2である。

【0050】（CO-NO<sub>x</sub> クロス点浄化率の測定）混合気を燃料リッチな状態からリーン状態に変化させつつ、この混合気をエンジンに供給し、供給された混合気をエンジンで燃焼させたとき排出される排気ガス中に含まれるCOおよびNO<sub>x</sub>が上記ハニカム担体によって浄化される割合をそれぞれ測定し、これらの成分の浄化率が一致するときの浄化率をCO-NO<sub>x</sub>クロス点浄化率として測定した。なお、この測定は、エンジンを自動車に実際に搭載させた状態ではなく、エンジンのみの状態で行った。また、上記排気ガス浄化用触媒に供給される排気ガスの温度は460℃であり、その空間速度SVは90000/hである。

【0051】[排気ガスの浄化性能の評価結果]被覆層が単層の場合の排気ガス浄化用触媒の構成および各触媒の浄化性能を評価した結果を表1に、被覆層が2層の場合の排気ガス浄化用触媒の構成および各触媒の浄化性能を評価した結果を表2にそれぞれ示す。

#### 【0052】

【表1】

	触媒組成	CO <sub>2</sub> -NO <sub>x</sub> クロス点浄化率 [%]	炭化水素50% 浄化温度 [℃]
実施例1	Pt-Rh/ZCLN, Pd/CZY, 7μm	88	350
実施例2	Pt-Rh/ZCLN, Pd/CZY, 7μm, 硫酸バリウム	91	330
比較例A	Pt, Rh, Pd, ZCLN, CZY, 7μm	68	401
比較例B	Pt, Rh, Pd, ZCLN, CZY, 7μm, 酢酸バリウム	70	390

① ZCLN（ジルコニウム系複合酸化物）=Zr<sub>0.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>La<sub>0.02</sub>Nd<sub>0.02</sub>O<sub>1.00</sub>

② CZY（セリウム系複合酸化物）=Ce<sub>0.98</sub>Zr<sub>0.02</sub>Y<sub>0.02</sub>O<sub>1.00</sub>

③ 各触媒の被覆層内には、モノリス担体1リットル当たりPt=1.0g、Rh=0.7g

Pd=1.5g、ZCLN=50g、CZY=85g、アルミナ=120gが含まれている

④ 硫酸バリウムおよび酢酸バリウムの添加量は、モノリス担体1リットルに対して0.1mol

⑤ 表中のA/Bなる表記は、担体Bに貴金属Aが選択的に担持されていることを表している

#### 【0053】

※ ※【表2】

	触媒組成 (モノリス担体1当たりの重量g)		CO <sub>2</sub> -NO <sub>x</sub> 加入点浄化率 [%]	炭化水素50% 浄化温度 [°C]
	第1被覆層	第2被覆層		
実施例3	Pd(1.5)/CZY(85) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55)	Pt-Rh/ZCLN, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65) (1.0-0.7/50)	89	345
実施例4	Pd(1.5)/CZY(85) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55), BaSO <sub>4</sub> (0.1)	Pt-Rh/ZCLN, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65) (1.0-0.7/50)	92	321
実施例5	Pd(1.5)/CZY(35) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55), BaSO <sub>4</sub> (0.1)	Pt-Rh/ZCLN Pt-Rh/CZY (08-06/50), (02-01/50) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65)	95	319
実施例6	Pd(1.5)/CZY(35) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55), BaSO <sub>4</sub> (0.1)	Pt-Rh/ZCLN Pt/CZY (0.7-0.7/50), (0.3/50) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65)	97	317
実施例7	Pd(1.5)/CZY(35) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55), BaSO <sub>4</sub> (0.1)	Pt-Rh/ZCLN, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65) (1.0-0.7/50), CZY(50)	93	320
実施例8	Pd(1.5)/CZY(35) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55), BaSO <sub>4</sub> (0.1)	Pt-Rh/ZCL, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65) (1.0-0.7/50), CZY(50)	91	326
実施例9	Pd(1.5)/CZY(35) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55), BaSO <sub>4</sub> (0.1)	Pt-Rh/ZC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65) (1.0-0.7/50), CZY(50)	90	331
実施例10	Pd(1.5)/CZY2(35) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55), BaSO <sub>4</sub> (0.1)	Pt-Rh/ZCLN, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65) (1.0-0.7/50), CZY2(50)	80	328
実施例11	Pd(1.5)/CZ(35) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55), BaSO <sub>4</sub> (0.1)	Pt-Rh/ZCLN, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65) (1.0-0.7/50), CZ(50)	87	336
比較例C	Pd(2.5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60) CeO <sub>2</sub> (60)	Rh(0.7)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20) ZCN(20), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20)	76	352
比較例D	Pt-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CZY(85) (1.0-1.5/55)	Rh(0.7)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65) ZCLN(50)	81	366
比較例E	Rd-Rh/CZY, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.5-0.7/35) (55) BaSO <sub>4</sub> (0.1)	Pt(1.0)/ZCLN(50) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65)	83	348
比較例F	Pd(1.5)/CeO <sub>2</sub> (35) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55), BaSO <sub>4</sub> (0.1)	Pt-Rh/ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65) (1.0-0.7/50), CeO <sub>2</sub> (50)	67	368

① CZY2=Ce<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3.4</sub>, CZ=Ce<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>

② ZCL=Zr<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.2</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>3.4</sub>, ZC=Zr<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>  
ZCN=Zr<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.1</sub>O<sub>3.4</sub>

③ BaSO<sub>4</sub>についてはmol表示

#### 【0054】

【発明の効果】表1から明らかなように、被覆層が単層の場合には、パラジウムをセリウム系複合酸化物(CZY)に選択的に担持させるとともに、白金およびロジウムをジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)に選択的に担持させたほうが(実施例1および2)、担持先(担体)を選択せずに貴金属(活性物質)を被覆層に含浸させるよりも(比較例AおよびB)、排気ガスの浄化性能が良好であることが分かる。すなわち、CO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub>クロス点浄化率および炭化水素50%浄化温度ともに、所定の担体を選択して貴金属を担持させたほうが格段に改善されている。特に、被覆層内に硫酸バリウムを含ませた場合には(実施例2)、良好な結果が得られた。

【0055】表2から明らかなように、被覆層が2層\*50

\*の場合には、パラジウムを第1被覆層においてセリウム系複合酸化物に選択的に担持し、白金およびロジウムを第2被覆層においてジルコニウム系複合酸化物に選択的に担持したほうがよいことが分かる。すなわち、パラジウムを第1被覆層において単独で、あるいは白金と共存させてアルミナに選択的に担持した場合(比較例CおよびD)、あるいはパラジウムを第1被覆層においてロジウムと共存担持した場合(比較例E)と比べれば、実施例3から実施例11に係る排気ガス浄化用触媒は、格段に浄化性能が改善されている。

【0056】また、パラジウムが第1被覆層においてセリウム系複合酸化物に担持されているとともに、白金およびロジウムが第2被覆層においてジルコニウム系複合酸化物に担持されている場合(実施例3から11)と、

21

パラジウムが酸化セリウムに担持されているとともに、白金およびロジウムが酸化ジルコニウムに担持されている場合（比較例F）とを比べれば分かるように、パラジウムの担体としては複合物としてのセリウム系酸化物が良好であり、白金およびロジウムの担体としては複合物としてのジルコニウム系酸化物が良好である。

【0057】さらに、実施例3と実施例4とを比較すれば分かるように、第1被覆層に硫酸バリウム含ませた場合のほうが浄化性能が高い。加えて、第2被覆層に白金、あるいは白金およびロジウムが担持されたセリウム系複合酸化物を含ませた場合には（実施例5および6）、特に浄化性能が高いことが分かる。

【0058】以上のことより、本願発明に係る排気ガス

22

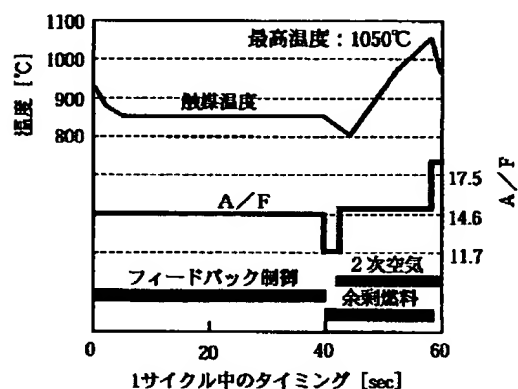
浄化用触媒は、苛酷条件下にさらされた後においても低温域においても高いHC浄化性能を有するとともに、良好な触媒活性を維持していることが分かる。したがって、本願発明によれば、エンジン始動直後から排気ガスを良好に浄化することができるとともに、マニバータ位置に搭載されても（苛酷条件下にさらされても）、高い浄化性能を維持する排気ガス浄化用触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

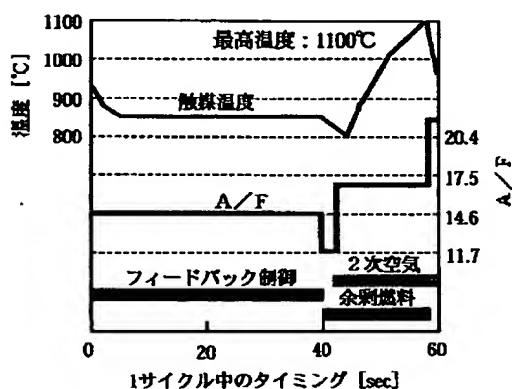
10 【図1】耐久試験（1050AI耐久）を説明するための図である。

【図2】耐久試験（1100AI耐久）を説明するための図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup> 識別記号  
B01J 37/02 301  
F01N 3/10  
3/28 301

FI  
B01J 37/02 301C  
F01N 3/10 A  
3/28 301Q

(72)発明者 丹 功  
滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地  
ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセン  
ター内

(72)発明者 山本 真里  
滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地  
ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセン  
ター内

(72)発明者 山田 浩次  
滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地  
ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセン  
ター内

(72)発明者 松浦 慎次  
静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタ  
ラー工業株式会社内

(72)発明者 佐藤 容規  
静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタ  
ラー工業株式会社内